

**T.N.Quliyev, T.M.İlyashı,**  
**F.M.Sadıqov, S.H.Məmmədova**

# **BƏRK CİSİMLƏR KİMYASI**

*Azərbaycan Respublikası Təhsil  
Nazirliyinin 18 dekabr 2006-cı il  
tarixli 911 nömrəli əmrilə dərslik  
kimi təsdiq edilmişdir*

**UniPrint**

**BAKI 2010**

544.1  
+ B60

**Rəyçilər:** AMEA-nın KPI-nin laboratoriya müdiri, professor, k.e.d. **İ.İ.Əliyev**

BDU-nun Ümumi və qeyri-üzvi kimya kafedrasının dosenti, k.e.n. **O.Ə.Əliyev**

**K.e.d., prof. T.M.İlyashın ümumi redaktəsi ilə**

**T.N.Quliyev, T.M.İlyash, F.M.Sadıqov, S.H.Məmmədova.**  
**Bərk cisimlər kimyası.** Bakı, Uniprint nəşriyyatı,  
2009, 330 səhifə.

864478

Bərk cisimlər kimyası müasir texnologiya ilə sıx əlaqədardır. O, bir çox elm sahələrinin – kristallokimya, bərk cisimlər fizikası, fiziki kimya, qeyri-üzvi kimya, yarımkeçiricilər kimyası və s. qovşağında yerləşir. Bərk cisimlər kimyası geniş bir sahəni: bərkfazlı sintez, bərk cisimlərin təmizlənməsi, bərk cisimlərin monokristallarının alınması, bərk cisimlərin kristalloqrafiyası, fiziki-kimyəvi xassələri, dielektrik, yarımkeçirici bərk cisimləri, feromagnit, lüminessent, lüminofor bərk cisimləri, şüşə, keramika və s. əhatə edir. Göstərilən sahələr haqqında heç bir kimya dərslində – qeyri-üzvi kimya, fiziki kimya, kristallokimya, yarımkeçiricilər kimyası- kompakt formada məlumat verilməmişdir.

«Bərk cisimlər kimyası» dərsləri universitetin kimya fakültəsinin bakalavr, magistr təhsil pillələrində təhsil alan tələbələr üçün tədris proqramına uyğun olaraq yazılmışdır. Dərslərdən, həmçinin, aspirantlar, dissertantlar, doktorantlar və müəllimlər də istifadə edə bilərlər.

ISBN 978-9952-440-48-5

**Bakı Dövlət Universiteti**  
**ELMİ KİTABXANA**

© **T.N.Quliyev,** T.M.İlyash,

F.M.Sadıqov, S.H.Məmmədova, 2010

## GİRİŞ

Bərk cisimlər kimyası (BCK) fiziki kimyanın yeni bir sahəsidir. Fiziki kimya kursu bərk cisimlər haqqında az məlumat verir. Bərk cisimlər kimyası müasir texnologiyanı, katalizatorları, odadavamlı, korroziyaya davamlı örtükləri, davamlı oksidləri, keramikanı, yarımqeçirici materialları, şüşələri, sementləri, polimerləri və s. əhatə edən bir sahədir. Bərk cisimlər kimyası bir çox müstəqil elmlərin – fiziki kimya, qeyri-üzvi kimya, polimerlər kimyası, metallurgiya, kristalokimyanın, bərk cisimlər fizikası və s. qovşağındadır, onların sintezindən əmələ gəlmişdir. Bərk cisimlər kimyası bərk maddənin fiziki və kimyəvi xassələri arasında olan asılılığı, maddənin fiziki xassəsilə kimyəvi rəbətəsi arasında olan asılılığı öyrənir. Müxtəlif sahələrdə – kimya texnologiyası, metallurgiya, tikinti, yarımqeçirici materialların alınmasında bərk cisimlər kimyasının rolu böyükdür.

Bərk cisimlər kimyası bütün bərk maddələrin alınması və tətbiqlə əlaqədardır. Bərk cisimlər kimyasının əsas obyektini qeyri-molekulyar birləşmələrdir. Müxtəlif növlü və mürəkkəb quruluşlu birləşmələrin alınması, mürəkkəb quruluşların yaranma səbəblərinin öyrənilməsi, bərk maddələrin birbaşa və dolaylı yolla sintezi, qaz fazasında sintezi, yüksəktəmizlikli və ultra təmiz maddələrin alınması, kristallik maddələrin bərk və qaz fazada təmizlənməsi, monokristalların alınması, dəyişəntərkibli maddələrin sintezi və s. bərk cisimlər kimyasının əsas problemlərindəndir. Bu və ya başqa formada de-

fektlərin yaranması bütün monokristal halında olan bərk cisimlərə xas olan bir xüsusiyyətdir. Bu defektlər çox vaxt maddənin elektrikkeçiriciliyinə, mexaniki möhkəmliyinə, reaksiyaya girmə qabiliyyətinə təsir edir. Bərk məhlulların əmələ gəlməsi defektin əmələ gəlməsilə sıx bağlıdır.

Bərk məhlul kristal quruluşu saxlamaqla dəyişən tərkibli fazadır. Bərk məhlulun tərkibini dəyişməklə praktiki əhəmiyyəti olan materiallar almaq olur. Bu və ya başqa bərk fazalı birləşmələrin alınması haqda termodinamiki şərait, birləşmənin davamlılığı, birləşmənin bir-birilə qarşılıqlı təsiri uyğun sistemin hal diaqramında əks olunur. Sadə və mürəkkəbtərkibli birləşmələrin axtarılmasında fiziki-kimyəvi analiz üsulu ilə sistemin hal diaqramının öyrənilməsi vacib klassik üsul kimi tətbiq olunur. Düzgün qurulmuş hal diaqramı materialşünas tədqiqatçı üçün çox lazımlı və vacibdir.

Bərk cisimlərdə kimyəvi rabitənin növü, rabitənin uzunluğu, rabitə enerjisi əsas rol oynayır. Qeyri-üzvi birləşmələrdə rabitənin növü tam ion olmadığı üçün, ancaq qəfəs enerjisi (məsələn, NaCl) hesablanır. Bərk cisimlərdə qəfəs enerjisi rabitə enerjisinə ekvivalentdir. Bərk cisimlərin (metall, izolyator, yarımkəçiricilər) fiziki xassəsi – elektrikkeçiriciliyi, fotokeçiriciliyi və s. zona nəzəriyyəsilə izah olunur. Zona nəzəriyyəsi kvant mexanikasının bərk cisimlərə tətbiqidir. Amorf, maye halında (ərimiş) olan yarımkəçirici maddələrdə zona olmadığı üçün onların elektrikkeçiriciliyi, fotokeçiriciliyi kimyəvi rabitə ilə çox yaxşı izah olunur.

Bərk cisimlərdə fiziki və kimyəvi xassələrin kristal quruluşdan asılılığı, kimyəvi rəbitənin maddənin fiziki və kimyəvi xassəsinə təsiri ən vacib problemlərdən biridir. Bu asılılıqlardan istifadə edib, məqsədyönlü lazımi fiziki xassəyə malik maddələrin axtarılması, sintezi, muasir problemlərdəndir. Bərk cisimlərdə polimorfizm nəticəsində kristal quruluşun dəyişməsi, kimyəvi rəbitənin dəyişməsilə fiziki, mexaniki, kimyəvi xassələrin dəyişməsi almaz-qrafit,  $P_{ağ}-P_{qır}$ ,  $\alpha-Sn \rightarrow \beta-Sn$  və s. timsalında əyani görünür. «İdeal» və defekt quruluşlu kristalların fiziki xassəsinin fərqi AgI misalında daha aydın görünür. Bu birləşmə üç polimorf formada məlumdur. Aşağı temperaturlu iki modifikasiya sfalerit və vyursit tip quruluşa malikdir. Yuxarı temperaturlu modifikasiya  $145,6^{\circ}C$  ilə  $552^{\circ}C$  arasında davamlı olub, defekt quruluşa malikdir.  $Ag^+$  ionu boşluqda yerləşir, boşluqların sayı kifayət qədər çoxdur,  $Ag^+$  ionu bu boşluqlarda bütün qəfəs boyu sərbəst hərəkət edir və ona görə də yuxarı temperaturlu AgI elektrikkeçiriciliyi ( $\sigma=2,64 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) aşağı temperaturlu AgI elektrik keçiriciliyindən ( $\sigma=3,3 \cdot 10^{-6} \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) çoxdur.

Bərk cisimlərin analiz üsulları «ənənəvi» analiz üsullarından fərqlənir. Əsas analiz üsulları:

1. Difraksiya (rentgenoqrafiya, neytronoqrafiya, elektronqrafiya);
2. Mikroskopiya;
3. Spektral analiz;
4. Diferensial termiki analiz (DTA).

Bərk cisimlərin analizində spektroskopiya üsulu nisbətən az tətbiq olunur. Spektroskopiya əsas etibarilə molekulyar qeyri-üzvi birləşmələrin və üzvi birləşmələrin tədqiqində istifadə olunur.

Bərk cisimlər müxtəlif əlamətlərinə görə: kristal qəfəsin həndəsi formasına, atomlararası məsafəyə, fiziki xassələrinə, kristal quruluşun oxşarlığına və s. sistemləşdirilir.

Bərk cisimlər atomlararası məsafəyə görə aşağıdakı quruluş tiplərinə bölünür:

1. Koordinasion quruluşlu. Məsələn,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -Fe; NaCl;
2. Ada quruluşlu – kükürd ( $S_8$ );
3. Zəncirvari quruluş – selen, tellur ( $Se_\infty$ ,  $Te_\infty$ );
4. Laylı quruluş- qrafit,  $CdI_2$ ;
5. Karkas quruluşlu – daha mürəkkəb quruluş.

Məsələn,  $NaWO_3$ .

Kimyəvi rəbitənin növünə görə bərk cisimlər üç yerə ayrılır: molekulyar quruluşlu, ion quruluşlu və atom quruluşlu. Fiziki xassələrinə görə: metal, izolyator, yarımqeçiricilər, lazer, lüminisenitlər, maqnit xassəli bərk cisimlər, odadavamlı bərk cisimlər, şüşə, sement, beton, keramika, katalizatorlar və s.

Bərk cisimlər kimyası bir fənn kimi ABŞ, İngiltərədə keçən əsrin 50-60-cı illərindən tədris olunmağa başlanmışdır. Keçmiş SSRİ məkanında XX əsrin axırlarında, Bakı Dövlət Universitetində isə 1995-ci ildən tədris olunur.

ABŞ-da bu sahədə on minlərlə alim çalışır, Londonda V.Qarnerin rəhbərliylə məktəb fəaliyyət göstərir. Sovet alimi

Ə.İ.Frenkel bərk cisimlər kimyası sahəsində böyük işlər görmüş, 1926-cı ildə ilk dəfə kristalda «defekt» modelini təklif etmişdir. Hal-hazırda Rusiyanın müxtəlif şəhərlərində Moskva, Novosibirsk, Kemerov, Tomskda, Belorusiyanın Minsk və s. şəhərlərində bərk cisimlər sahəsində elmi-tədqiqat laboratoriyaları və institutlar fəaliyyət göstərir.

Bərk cisimlər kimyasına aid dərsliklər və dərs vəsaiti olduqca azdır, onların da müəllifləri, bir qayda olaraq, ixtisasca fizikdir və məntiqi olaraq onların yanaşması da fiziki yöndədir, əksərən nəzəri xarakter daşıyır, daha doğrusu, bərk cisimlər kimyasında vahid bir yanaşma yoxdur. Məsələn, M.P.Qiloviç, İ.İ.Pokrovskinin «Химия твердого тела» dərs vəsaitini xüsusi riyazi hazırlığı olmayan kimyaçı başa düşə bilməz. Amma məşhur ingilis alimi, Aberdin universitetin professoru A.Vestin 1988-ci ildə rus dilinə tərcümə olunmuş «Химия твердого тела» əsəri bu baxımdan əlverişlidir, kimyaçı tələbələr və texnoloqlar üçün lazımdır.

Bərk cisimlər kimyası müasir texnologiya ilə sıx əlaqədədir. Hal-hazırda «bərk cisimlər kimyası» fənni respublikanın bir çox universitetlərində – Bakı Dövlət Universiteti, Azərbaycan Pedaqoji Universiteti, Sumqayıt Dövlət Universiteti, Naxçıvan Dövlət Universiteti, Gəncə Dövlət Universiteti və s. ali məktəblərdə tədris olunur. Ancaq bu sahədə Azərbaycan dilində nə dərslik və nə də dərs vəsaiti yoxdur, tələbələrin, magistrlərin və aspirantların belə bir dərsliyə ehtiyacı vardır.

---

## 1. MADDƏLƏRİN AQRƏQAT HALLARI

Təbiətdə maddələr təzyiq, temperatur və başqa faktorların müxtəlif qiymətində bərk, maye və qaz aqrəqat halında olurlar. Aqrəqat sözü ingilis sözü olub, «bağlayıram» mənasını daşıyır və «aqrreo» sözündən götürülmüşdür. Maddələrin bu və ya digər aqrəqat halında olması, maddəni təşkil edən hissəciyin təbiətindən və onların qarşılıqlı təsirindən asılıdır. Bəzi maddələr müəyyən şəraitdə üç aqrəqat halında ola bilər. Məsələn,  $H_2O$   $T=0^{\circ}C$  aşağı temperaturda kristal,  $T=0-100^{\circ}C$  intervalında maye,  $T\geq 100^{\circ}C$  buxar,  $T>1000^{\circ}C$  su buxarı termiki dissosiasiyaya uğrayıb ( $H_2O_{(q)}\rightarrow H_{2(q)}+1/2O_2$ ) sərbəst hidrogen və oksigenə parçalanır.

Elə maddələr var ki, məsələn,  $I_2$ , As kristal və qaz halında mövcuddur.  $CaCO_3$  isə ərimədən  $CO_2$  və  $CaO$  çevrilir.  $CaCO_3$  ancaq kristal aqrəqat halda mövcuddur.

Maddələr məlum olan üç aqrəqat halından başqa, çox yüksək temperaturda plazma halına keçir. Plazma halı müsbət yüklü ionlardan və elektronlardan ibarətdir. 10 000-100 000 $^{\circ}C$  olan plazma «soyuq» plazma,  $10^6$   $^{\circ}C$  temperaturdan yuxarıda olan plazma «qaynar» plazma adlanır. Plazma halı Günəşdə və ildırım çaxanda baş verir.

Hər bir aqrəqat halın özünəməxsus xüsusiyyətləri var. Qazları təşkil edən hissəciklər (atom, molekul) daimi xaotik



hərəkətdədir, qazlar yüksək genişlənmə, sıxılma xassəsinə malikdir, bir qaz o biri qazda qeyri-məhdud həllolma qabiliyyətinə malikdir. Hərəkətdə olan hissəciklər müəyyən kinetik enerjiyə malikdir. Bu enerjiyə xaotik hərəkətin kinetik enerjisi deyilir. Xaotik hərəkətin kinetik enerjisi atom və molekullar arasında təsir göstərən Van-der-Vaals təsir qüvvəsini qırmağa çalışır. Maddələrin qaz, maye və bərk halda olması xaotik hərəkətin kinetik enerjisi ilə Van-der-Vaals cazibə enerjisi arasındakı nisbətdən asılıdır. Sistemi təşkil edən hər bir molekulun xaotik hərəkətinin kinetik enerjisi iki qonşu molekullar arasındakı Van-der-Vaals enerjisindən çox olarsa, molekullar arasındakı Van-der-Vaals rabitəsi qırılır və sistemi təşkil edən hissəciklər (atom və molekullar) özünü sərbəst hissəciklər kimi aparır. Sistemin bu halına qaz halı deyilir. Qaz halında olan sistemdə molekullar arasında cazibə qüvvəsi olmur və bunun nəticəsi olaraq qazlar istənilən həcmi tutur və asan sıxıla bilirlər. Molekul qazın tutduğu həcm  $0,001\%$ -ni tutur.

Molekulların xaotik hərəkətinin kinetik enerjisi molekullararası Van-der-Vaals cazibə qüvvəsindən cüzi fərqləndikdə, molekullar ayrı-ayrı deyil, bir-birilə bağlı formada nisbi hərəkət edirlər. Molekullararası məsafənin orta qiyməti sabit qalır və nəticədə sistemin həcmi dəyişmir. Sistemin bu halına maye deyilir. Mayelərdə maddi hissəcik ümumi həcm  $70\%$ -ni təşkil edir.

Molekullararası məsafə təqribən molekulun ölçüsünə bərabərdir. Hissəciklər arasında olan qarşılıqlı təsir daha

güclüdür. Ona görə də qazlardan fərqli olaraq mayelər öz-özünə genişlənmir, mayələrin həndəsi forması yoxdur, mayelər sıxılırlar, axıcıdır, özlülüyü azdır.

Bərk cisimlərdə rabitə ion-kovalent rabitə növü olduğu üçün, bu rabitə növü Van-der-Vaals rabitəsinə görə çox qüvvətlidir, molekulların xaotik hərəkətinin kinetik enerjisi atom və molekullararası rabitəni qıra bilmir. Sistemi təşkil edən hissəciklər arasındakı məsafə dəyişməz qalır, belə sistemlər bərk cisimlər adlanır. Bərk cisimlərdə molekullararası məsafə azdır, qarşılıqlı təsir güclüdür, kristal müəyyən həndəsi formaya malikdir. Bərk cisimlərdə hissəciklər-atom, molekul və ionlar tarazlıq vəziyyətini, demək olar ki, dəyişmirlər. Bərk cisimlərdə onu əmələ gətirən hissəciklər – atom, molekul, ionlar öz tarazlıq vəziyyətini saxlayaraq, kristal qəfəsin düyünləri ətrafında rəqsi hərəkətdə olurlar. Kristal maddələrdə rəqsi hərəkətin baş vermə istiqaməti arası kəsilmədən xaotik olaraq dəyişir. Bərk cisimlərdə hissəciklərin təkcə rəqs istiqaməti deyil, həm də rəqs amplitudası arası kəsilmədən dəyişir. Bərk cisimlərdə hissəciklər arasındakı məsafə həmin hissəciklərin ölçüsünə yaxın, onlar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi isə xaotik hərəkətin enerjisindən böyük olur. Belə maddə hissəcikləri tarazlıq vəziyyətində məhdud rəqsi hərəkətdə olduğundan, maye və qazlardan fərqli olaraq, onlar özlərinə məxsus formaya, bərkliyə və həcmə malikdir.

Maddələrin bir aqrekat haldan digərinə keçməsi birinci növ faza keçidinə aiddir.

Bərk haldan → mayeyə keçid – ərimə;

Bərk haldan → qaz hala keçid – süblimə;

Qaz haldan → bərk hala keçid – kondensləşmə;

Maye haldan → qaz hala keçid – qaynama;

Qaz haldan → maye hala keçid - kondensləşmə adlanır.

Göstərilən faza keçidləri istilik effektlərilə əlaqədardır. İstilik ya udulur, ya da ayrılır. Ərimə, qaynama, buxarlanma – istiliyin udulması, soyuma, kondensləşmə isə istiliyin ayrılması ilə əlaqədardır. Maddələr bir aqrekat haldan digərinə keçdikdə, onların kimyəvi tərkibi dəyişmir, lakin quruluşları dəyişə bilər. Məsələn, su buza çevrildikdə tərkibi dəyişmədiyi halda, quruluşunda ciddi dəyişikliklər baş verir. Maddənin aqrekat halının dəyişməsi fiziki hadisədir. Qeyd olunduğu kimi, maddələrin aqrekat halı molekullararası Van-der-Vaals cazibə enerjisi ilə xaos hərəkatinin kinetik enerjisinin nisbətindən asılıdır. Belə ki, aşağı temperaturda molekulun kinetik enerjisi zəif olur və molekullararası enerji onları tarazlaşdırır. Temperatur artdıqda xaos hərəkatinin kinetik enerjisi artır, molekullararası rabitə zəifləyir. Bu halda maddənin aqrekat halı dəyişir və bununla əlaqədar olaraq müxtəlif aqrekat halında kinetik enerjinin potensial enerjiyə nisbəti də dəyişir. Bu nisbət bərk cisimlərdə vahiddən kiçik, mayələrdə vahidə yaxın, qazlarda isə vahiddən böyükdür.

Bərk cisimlər 2 formada mövcuddur: amorf və kristal hal. Kristal maddələrdə atom, molekul və ionun düzülüşü

kristalloqrafik ox üzrə nizamlı surətdə, qanunauyğun təkrar olunarsa, alınan monolit kütlə monokristal adlanır (monobir deməkdir). Monokristalın xətti ölçüsü 10 mikrometrdən bir metrə qədər dəyişə bilər (1mikron=1mkm=10<sup>-6</sup>m), uzunluğu 9 metr, çəkisi 1 ton olan berill mineralı müstəsna olmaqla.

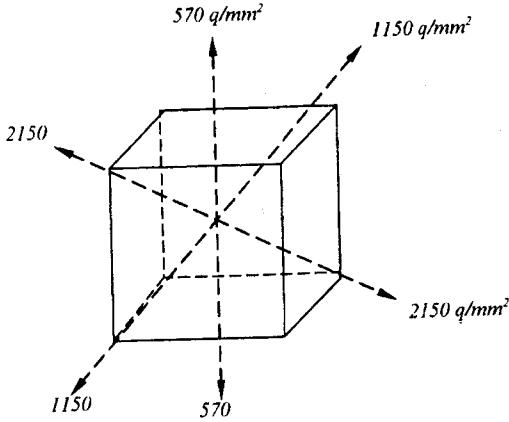
Monokristallar iri monolit kütlə olmaqla onlar rentgen şüalarını difraksiyaya uğradır. Kristal maddə monolit deyilsə, kiçik kristallar cəmindən ibarətdirsə, onda kütlə polikristal aqreqat adlanır. Polikristalın ölçüsü 10<sup>-3</sup>-dən 10mkm-ə kimi dəyişir. Polikristallar öz aralarında atomlararası, molekullarası qüvvə ilə birləşir.

Əridilmiş metal tez soyudulduqda, alınan bütün kütlə polikristal halında olur. Məsələn, mis məftil, polikristal polad əşya və ya qızıl üzük və s. Əgər hissəciyin ölçüsü 0,1-0,2 Å arasında dəyişirsə, onda kütlə amorf halında olur. Kütlə halında olan polikristal izotrop xassə daşıyır, ancaq hər bir mikrokristal, anizotrop xassəyə malikdir. Tipik polikristal öz aralarında birləşmiş müəyyən sayda kristallardan ibarətdir. Polikristallar təsadüfi formada olur. Yüksək temperatur şəraitində polikristal aqreqat müəyyən vaxt saxlandıqda, atomun diffuziyası artır və polikristallar böyüyür. Polikristal da rentgen şüasını difraksiyaya uğradır. Ancaq mono- və polikristalın verdiyi difraksiyalar bir-birindən fərqlənir.

Amorf bərk cisimlərdə hissəciklər—atom, molekul, ion, nizamsız düzülür və hissəciklərarası məsafə rentgen şüasının

dalğa uzunluğundan kiçik olduğu üçün rentgen şüası difraksiyaya uğramır və reflekslər alınmır.

Amorf maddələr kristal quruluşa və həndəsi formaya malik deyil, eyni bir maddə kristal və amorf formada mövcud ola bilər. Kristal hal amorf hala nisbətən daha davamlıdır, ona görə də, amorf maddələr kristal hala keçməyə meyllidir. Məsələn, amorf  $\text{SiO}_2$  yüksək temperaturda ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) bir neçə saat müddətində kristal  $\text{SiO}_2$ -yə keçə bilər. Kristal aqreqat monokristal halında anizotrop xassəyə malikdir, yəni müxtəlif istiqamətdə onların mexaniki, elektrik, optiki və digər fiziki xassəsi müxtəlif olur (şəkil 1.1).



**Şəkil 1.1. İstiqamətindən asılı olaraq  $\text{NaCl}$  kristalının möhkəmliyi.**

Çoxsahəli kristal maddələrlə kristalloqrafiya elmi məşğul olur. Kristalloqrafiyanın üsulları başqa tədqiqat

üsullərindən fərqlənir. Kristalloqrafiya bərk cisimlərdə olan qanunauyğunluqları, onların quruluşunu və xassəsini öyrənir.

Amorf maddələr izotrop xassə göstərir, yəni bütün istiqamətlərdə onun xassəsi eynidir.

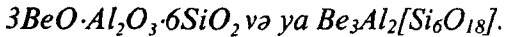
Kristal maddə istər monokristal halında və istərsə də polikristal halında olsun, onu qızdırdıqda sıçrayışla bərk haldan maye hala keçir. Amorf bərk cisimlərdə bu hal müşahidə olunmur, tədricən yumşalaraq maye hala keçir.

Kristal maddələrdən fərqli olaraq amorf maddələr zəif axıcılıq xassəsinə malikdir. Məsələn, uzun müddət qalmış pəncərə şüşəsinin aşağı hissəsinin yuxarı hissəsindən qalın olması şüşənin axıcılığı ilə əlaqədardır.

Monokristal bərk cisimlər maye və qaz maddələrdən fərqli olaraq, onlarda qanunauyğun quruluş mövcuddur. Kristallarda simmetriya əsas amillərdən biridir. Simmetriya kristalların xarici formasında, quruluşunda, fiziki xassələrində özünü göstərir. Bərk cisimləri öyrənərkən bütün hallarda ardıcıl olaraq simmetriya prinsipi əsas götürülür. Kristal maddələrin əmələ gəlməsi xarici şəraitlə, qaz və maye faza ilə sıx əlaqədardır. Bərk cisimlərdə atom, molekulun müxtəlif həndəsi formada yerləşməsi kristal əmələ gətirən atom və molekulun kimyəvi təbiətindən asılıdır. Atom və molekullar kristalda düzgün həndəsi kompleks əmələ gətirir, onların cəmi kristala forma verir, kristalda çoxüzüzlü forma əmələ gəlir.

XX əsrdə bərk cisimlərin monokristallarının alınması və onların elektriki, optiki, mexaniki, yarımqeçirici xassələrinin öyrənilməsi əsas problemlərdən biri olmuşdur.

*[Təbiətdə bərk maddələr polikristal halında daha çox rast gəlinir. Tarixən təkmil tilə və təkmil üzə malik monokristallar insanların diqqətini həmişə özünə cəlb etmişdir. Təbiətdə tapılan təkmil monokristallara sitayiş olunmuş və onlar ilahiləşdirilmişdir. Onlardan xəstəliklərin müalicəsi üçün istifadə olunmuşdur. Bəzən də hesab etmişlər ki, o kristallar insanlara bəla gətirə bilər. Odur ki, monokristalların kolleksiyasını toplayırmışlar. Təbiətdə iri monokristalların əmələ gəlməsi nadir haldır, amma çəkisi 1 ton, uzunluğu 9 metr olan beril mineralının monokristalı tapılmışdır.]*



*Bu nəhəng monokristal hidrotermal şəraitdə peqmantitdən alınmışdır. Peqmantitin mineral tərkibi kvars, çöl şpatı, slyuda, nadir və səpələnmiş (Li, Be, Cs, Nb, Rb, Mg, Mn, Cr, H<sub>2</sub>O və s.) elementlərdən ibarətdir. İndiyə qədər bu nəhəng kristalın alınma şəraiti, xarakteri, mexanizmi tam aşkar olunmamışdır.*

*X-XI əsrlərdə Biruninin «Cəvahirnamə» əsəri, XI əsrdə Əbu-Əli İbn Sinanın «Tibb elmi kononları» adlı kitabında yaqut, firuzə, kəhrəba və s. daşların müalicəvi əhəmiyyətindən danışılır.*

XIII əsrdə Nəsirəddin Tusi, XIV əsrdə Zəkəriyyə Qəzvinin daşlara həsr etdikləri «Cəvahirnamə» əsərləri maraqlıdır.<sup>1</sup>

8-10 min il bundan əvvəl daşüstü yazılarda qiymətli daşlar haqqında məlumatlar verilmişdir. Çoxlu təcrübi materiallar toplandıqdan sonra XVIII əsrdə bu təbii kristalların xassəsində bir qanunauyğunluq müşahidə olunmuşdur. Botanik və mineraloq, ingilis keşişi Qayui kristalların kolleksiyası ilə məşğul olur. Bir dəfə onun gözünün qabağında bir parça çöl şpatı ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  ortoqlaz və ya  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  albit hər ikisi çöl şpatı adlanır) yerə düşür və kiçik kristallara parçalanır. O, kristalın hissələrini yığanda belə bir hal müşahidə edir ki, kristalların hissələri eyni formadadır. Bundan sonra Qayui öz kolleksiyasında olan kristalları sındırmağa başlayır və kristalloqrafiyanın əsasını yaradır. Bununla əlaqədar olaraq, Qayuinin müasiri, birinci kristalloqrafiya dərsliyinin müəllifi Delil ona «kristal sındıran» ləqəbini vermişdir. Qayui kristal sındırmaqla kristalloqrafiyanın əsas qanununu – tam ədədlər qanununu kəşf etmişdir. Bunun əsasında kristal şəbəkə nəzəriyyəsi yaranmışdır. Kristal şəbəkə nəzəriyyəsinin kristalloqrafiyada rolu atom nəzəriyyəsinin kimyada roluna bərabərdir. ]

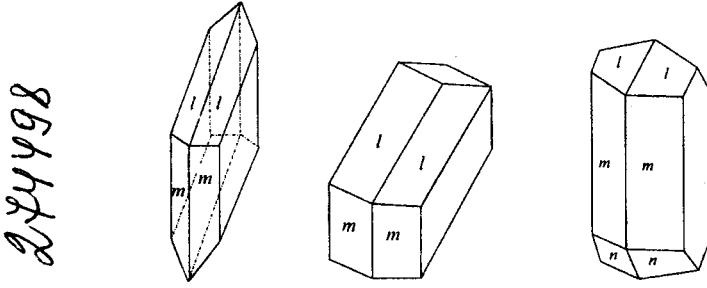
XVIII əsrin axırlarında toplanmış təcrübi materiallar əsasında Fransa alimi Romede Lilya müəyyən etmişdir ki, kristallarda tərəflər arası bucaqlar sabitdir.

1695-ci ildə Levenquk həmin nəticəyə gəlmişdir ki, gipsin ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) mikroskopik balaca kristalında istərsə

<sup>1</sup> Cəvahirnamə - mineralogiya



də böyük kristalında uyğun tərəflər arası bucaqlar bərabərdir (şəkil 1.2).



**Şəkil 1.2. Üzlər arası bucağın sabitliyi qanunu (gipsin müxtəlif formalı kristalları).**

Müxtəlif kristallarda üzlərin inkişafı müxtəlif ola bilər, ancaq bütün kristallarda uyğun tərəflər arasında bucaqlar sabitdir. Ola bilsin ki, bir kristalda olan üz o biri kristalda olmasın, amma uyğun tərəflər (a, b, c) arasında əmələ gələn bucaq dəyişmir. Buna tərəflərarası bucaqların sabitliyi qanunu deyilir.

Şpinel –  $MgAl_2O_4$  oktaedr formasında kristallaşır. Şpineldə 12 üz və 12 til var. Bunların hamısında tərəflərarası bucaq  $70^{\circ}31'25''$  təşkil edir.

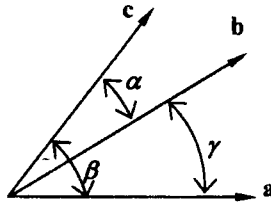
Bərk cisim polimorf keçidə məruz qalanda onun başqa xassəsi dəyişdiyi kimi tərəflərarası bucaqları da dəyişir. Odur ki, tərəflər arasında bucağın sabitliyi bir polimorf forma üçün düzgündür.

Bakı Dövlət Universiteti  
ELMİ KİTABXANA

Monokristalın atributları ümumiləşmiş formada: monokristalın xarici görünüşü, onun monolitliyi, simmetriyası, anizotropiyası, üzlərarası bucağın sabitliyi, tam ədədlər qanunundan ibarətdir.

Kristallik maddələrdə onu təşkil edən hissəciklər müəyyən qaydada oriyentasiya olurlar. Bu cür oriyentasiya kristalın xarici formasını müəyyən edir. İdeal halda monokristal düz səthlərdən və tillərdən ibarət olmalıdır. Monokristallara təbiətdə rast gəlinir və eyni zamanda onları süni surətdə də alırlar. Adətən, təbiətdə rast gələn bərk cisimlər polikristal haldadır. Polikristallarda isə kiçik ölçülü kristallar nizamsız müxtəlif istiqamətdə orientasiya olurlar.

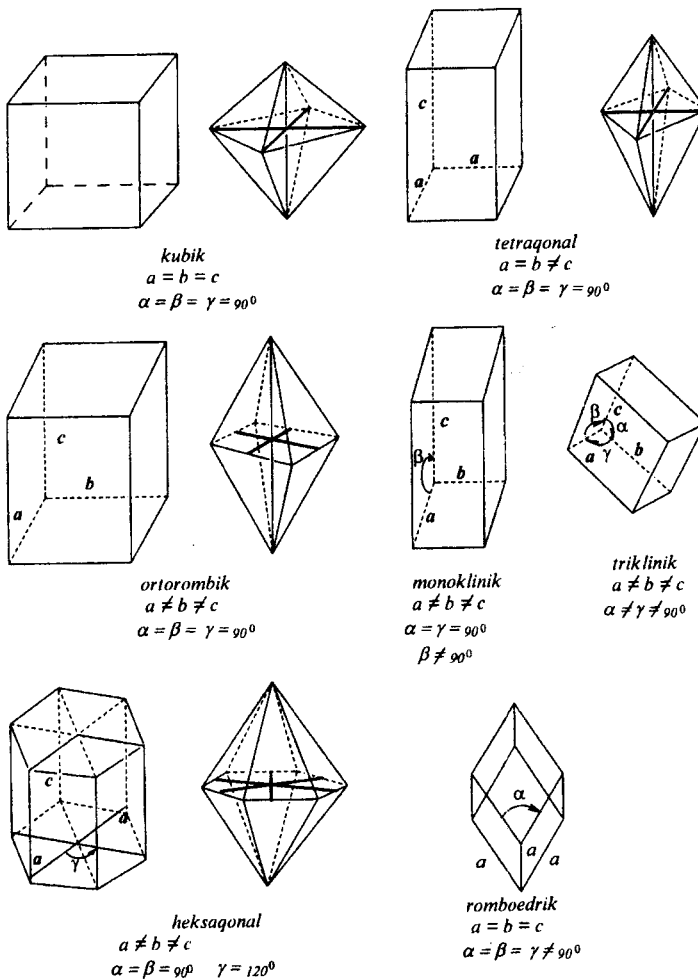
Kristalın həndəsi formasını təsvir etmək üçün üçölçülü kristalloqrafik oxlardan istifadə olunur. Koordinat oxlarından fərqli olaraq kristalloqrafik oxlar sonu olan kəsiklərdən (a, b, c) ibarətdir. Kristalloqrafik oxlar arasında olan bucaq  $90^\circ$  və ya ondan fərqli olur (şəkil 1.3).



**Şəkil 1.3. Kristalloqrafik oxlar.**

Kristallar həndəsi formasına görə aşağıdakı sinqoniyaya (sinqoniya oxşar bucaqlı deməkdir) bölünürlər: kub,

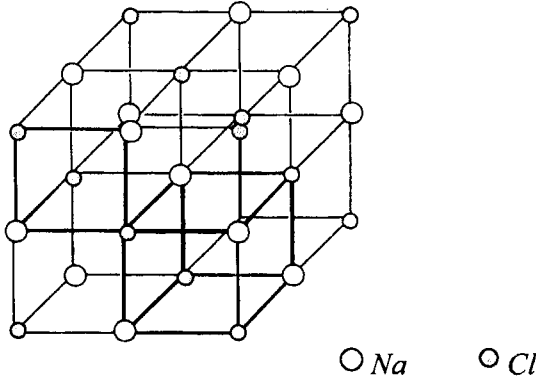
tetraqonal, ortorombik, heksaqonal, monoklinik, triklinik və romboedrik (şəkil 1.4).



**Şəkil 1.4. Kristalların əsas sistemi.**

Kristalları təşkil edən atom, ion və ya molekulların fəzada üç istiqamətdə qanunauyğun düzülüşündən kristal qəfəsi yaranır. Kristal qəfəsi quruluş vahidi kimi qəbul olunur və elementar qəfəs adlanır (şəkil 1.4). Elementar qəfəs kristala məxsus simmetriya quruluşunun bütün xüsusiyyətlərini özündə əks etdirməklə müxtəlif tip paralelopiped formasında olur. Paralelopipedlərin formaları və növləri onların tilləri arasında qalan bucaqla ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) və tillərin uzunluqları ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) ilə müəyyənləşdirilir. Qaz halında maddənin quruluş vahidi kimi molekul qəbul olunur.

AX (A-Na, K, Pb; X-Cl, Br, I) tipli birləşmələrin kristalları yüksək simmetriyaya malikdir, bu da onların quruluşunun tam öyrənilməsini sadələşdirir (şəkil 1.5).



**Şəkil 1.5. NaCl tipli quruluş.**

Şəkildən görüldüyü kimi, NaCl quruluşu 8 kiçik kublardan ibarətdir. Na və Cl atomları növbə ilə kubun təpələrində bir-birini əvəz edir.

Bir elementar qəfəsdə 4 Na atomu və 4 Cl atomu yerləşir. Qısa olaraq  $n=4$  yazılır.  $n$  qiyməti elementar qəfəsdə NaCl-un quruluş vahidini təyin edir.

Molekulyar quruluşda «quruluş» vahidi və «molekul» termini kimi işlədilir. Kristalda atomun ətrafında olan yaxın qonşu atomun sayı koordinasiya ədədi (K.Ə) adlanır. NaCl kristal quruluşunda hər bir natrium atomu 6-xlor atomu ilə və ya hər bir xlor atomu 6 natrium atomu ilə əhatə olunub. NaCl quruluşunda koordinasiya ədədi 6-ya bərabərdir.

Hər bir elementar qəfəsdə bucaqlar və tillərin uzunluğu sabit kəmiyyət olduğu üçün bunlar elementar qəfəsin sabitləri adlanır. Həmin sabitlərə əsasən kristalların sinqoniyaları müəyyən edilir. Kristalların mühüm xüsusiyyətlərindən biri onların simmetrik quruluşda olmalarıdır. Kristallarda xarici formanın simmetriyası daxili quruluşun simmetriyasını əks etdirir.

Kristal qəfəsin təpələrində yerləşən hissəciklərin (atom, ion, molekul) növündən və onların arasındakı rabitənin təbiətindən asılı olaraq kristallar dörd qrupa bölünür:

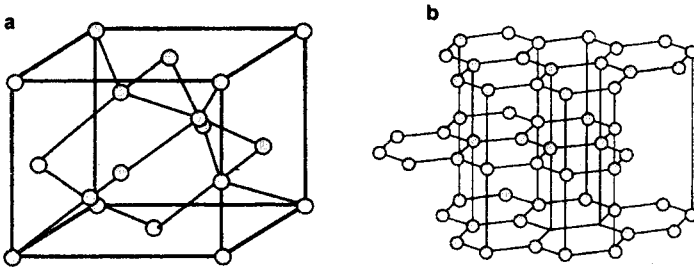
1. İon qəfəsli kristallar;
2. Atom (kovalent rabitəli) qəfəsli kristallar;
3. Metal qəfəsli kristallar;
4. Molekulyar qəfəsli kristallar.

**İon qəfəsli** kristallarda qəfəsin təpələrində müəyyən qayda ilə növbələşən əks yüklü ionlar durur. İon kristalların tipik nümayəndələrindən qələvi və qələvi torpaq metalların hallogenlərini göstərmək olar (şəkil 1.5). Natrium-xloridin

kristal qəfəsin təpələrində növbə ilə natrium və xlorid ionları yerləşir.

İon kristallarda hissəciklər arasındakı rabitə davamlı olduğundan onların qəfəs enerjisi də çoxdur. Məsələn, NaCl, NaI kristalların qəfəs enerjiləri, uyğun olaraq 770 və 632 kC/mol təşkil edir. İon kristallarda uyğun olaraq, əsas ion rabitəsidir. İon rabitəsi doymamış və istiqamətlənməmiş rabitədir. Ona görə də ion kristallar polyar həlledicilərdə, xüsusilə suda, yaxşı həll olaraq iri assosiatlar (kristal hidratlar) əmələ gətirirlər.

**Atom qəfəslı kristallarda** kristal qəfəsin təpələrində atomlar yerləşir, rabitə kovalent və ya metal rabitəsidir. **Almaz, silisium karbid (SiC)** atom qəfəslı kristal əmələ gətirirlər. Almaz kristallarında hər bir karbon atomu tetraedrin təpələri istiqamətində  $sp^3$  hibrid orbitalları vasitəsilə dörd qonşu atomla qeyri-polyar kovalent rabitə əmələ gətirir (şəkil 1.6).

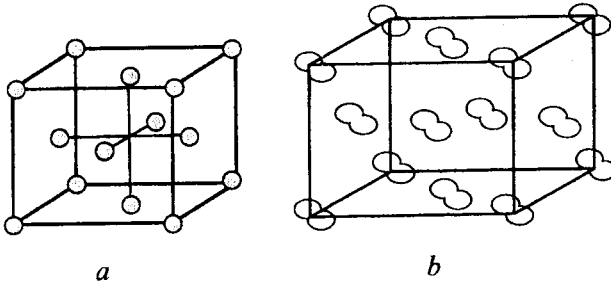


**Şəkil 1.6. Almaz və qrafitin kristal qəfəsləri.**

*a –almaz, b –qrafit.*

Bu tip kristallarda qəfəs enerjisi kimyəvi rabitə enerjisinə uyğun gəlir, 200-500 kC/mol arasında dəyişir. Almanın qəfəs enerjisi yüksək olaraq 480 kC/mol-a bərabərdir. Ona görə də almaz kristalı yüksək sərtliyə və yüksək ərimə temperaturuna malikdir.

**Molekulyar qəfəsli kristallarda** qəfəsin təpələrində molekullar yerləşir. Bu növ kristallarda molekullararası rabitələr Van-der-Vaals qüvvələri və ya hidrogen rabitəsi hesabına yaranır. Məsələn, bərk halda  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{I}_2$ , naftalin və s. molekulyar qəfəsli kristal əmələ gətirirlər (şəkil 1.7). Molekulyar kristalların qəfəs enerjisi az olduğundan onların mexaniki möhkəmliyi və ərimə temperaturu aşağı, uçuculuğu isə yüksək olur. Belə kristallar dielektrik xassə göstərir və istiliyi pis keçirir (şəkil 1.7).



**Şəkil 1.7. Molekulyar kristal qəfəs**  
a) arqon; b) yod.

Qeyri-polyar molekulların kristalları ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{I}_2$  və s.) daha davamsız və asan uçucu olur. Bu növ kristallarda molekullararası rabitələr Van-der-Vaals qüvvələri (oriyentasiya, induksiya, dispersiya) hesabına yaranır və ionların

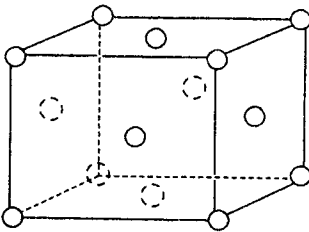
bəziləri, hətta, adi şəraitdə davamsız olur. Məsələn,  $I_2$  və  $CO_2$  kristalları adi şəraitdə buxarlanır.

**Metal qəfəsi kristallarda** əksər metallar üç formada (Cu,  $\alpha$ -Fe və Mg) kristallaşırlar. Eyni quruluş növünə aid olan müxtəlif metalların kristal qəfəsi parametrlərin ölçüsünə görə bir-birindən fərqlənirlər. Metallar üçün üç növ kristal qəfəs xarakterikdir.

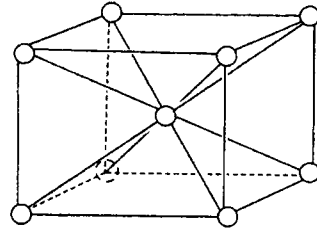
1. Səthə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəs;
2. Heksaqonal kristal qəfəs;
3. Həcmə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəs.

Məsələn, mis metalı səthdə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsi əmələ gətirir. Hər qəfəsə 4 mis atomu düşür. Hər mis atomu 12 yaxın mis atomu ilə əhatə olunub, yəni misin koordinasiya ədədi 12-yə bərabərdir (şəkil 1.8).

$\alpha$ -Fe metalı həcmə mərkəzləşmiş kubik qəfəs əmələ gətirir. Hər dəmir atomu 8 yaxın qonşu atomla və əlavə 1,5 dəfə artıq məsafədə yerləşən 6 dəmir atomu ilə əhatə olunub. Ona görə də, dəmirin koordinasiya ədədi 14 hesab olunur (şəkil 1.9).

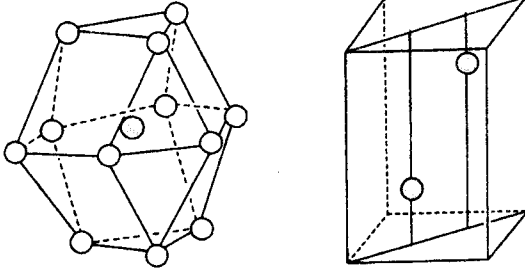


**Şəkil 1.8.** Misin quruluşu.



**Şəkil 1.9.**  $\alpha$ -Fe quruluşu.





**Şəkil 1.10. Maqneziumun quruluşu.**

Böyük bir qrup metallar Mg-tip quruluş növündə kristallaşırırlar (şəkil 1.10). Mg tip quruluşda koordinasiya ədədi 12-yə bərabərdir.

Bir sıra maddələrin kristallarında eyni zamanda müxtəlif növ kimyəvi rabitələr olur. Belə kristalların xarakterik nümayəndəsi qrafitdir (şəkil 1.6).

Laylar daxilində olan kovalent rabitə  $\sigma$  və  $\pi$  rabitələrindən ibarətdir. Karbonun atomlararası rabitənin uzunluğu  $d=1,4 \text{ \AA}$  təşkil edir.  $\pi$ -rabitənin elektronları delokallaşdığı üçün qrafit elektriki yaxşı keçirir.

Qrafitdə laylararası rabitə Van-der-Vaals rabitəsidir. Laylararası məsafə  $d=3,5 \text{ \AA}$  təşkil edir. Laylararası əlaqə zəifdir. Laylara perpendikulyar ox istiqamətində qrafitin möhkəmliyi və elektrikkeçiriciliyi azalır. Beləliklə, qrafit bir istiqamətdə molekulyar qəfəslı kristallara, digər istiqamətdə isə kovalent (atom) qəfəslı kristallara məxsus xassələr göstərir. Bu da qrafit kristalında həm Van-der-Vaals, həm də kovalent rabitənin olduğunu göstərir.

Bir sıra metallar qarışıq rabitəli kristallar əmələ gətirir. Belə kristallarda hissəciklər arasında metal rabitə ilə yanaşı, kovalent rabitə də yaranır.

Qarışıq rabitəli krisal qəfəs, *d*-elementləri üçün daha xarakterikdir. Tipik metallardan fərqli olaraq həmin elementlərin əksəriyyətinin bərkliyi, sıxlığı və ərimə temperaturu çox yüksək olur ( $Re_{t_{ərimə}}=3800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $W_{t_{ərimə}}=3400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), elektrikkeçiriciliyi isə zəif olur. Bunun əsas səbəbi *d*-elementlərin kristallarında metal rabitəsi ilə yanaşı, *d*-elektronları hesabına donor-akseptor mexanizmi üzrə kovalent rabitənin yaranmasıdır.

## II FƏSİL

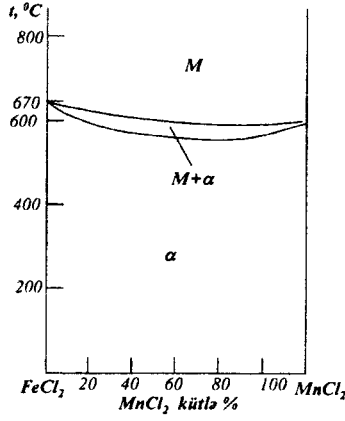
## 2. BƏRK CİSİMLƏRDƏ İZOMORFİZM VƏ POLİMORFİZM

İzomorfizm «eyni formalı» deməkdir. 1819-cu ildə E.Mitçerlix belə bir hal müşahidə etmişdir ki, tərkibcə yaxın olan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  və  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  birləşmələr eyni formada kristallaşırlar.

Dəqiqləşdirmədən sonra məlum olmuşdur ki, onlar tam oxşar deyil, tərəflərarası bucaqları uyğun olaraq  $43^\circ 12''$ ,  $43^\circ 10''$  və  $45^\circ 12'$  təşkil edir. Deməli, kimyəvi tərkibinə görə oxşar, kristalın formasına görə yaxın olan bərk maddələrə izomorf maddələr deyilir. İzomorf maddələrə, məsələn,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  və  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaSO}_4$  və  $\text{RaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$  və  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  və  $\text{CdCO}_3$  və s. göstərmək olar.

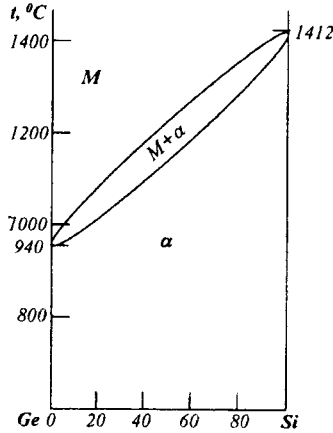
İzomorf maddələrin xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onlar birlikdə kristallaşaraq eyni kristal qəfəs daxilində paylanırlar. İzomorf maddələrin çoxu bir-birilə dəyişən tərkibli homogen kristal faza əmələ gətirir.

İzomorf qarışıqğa eyni zamanda bərk məhlul da deyilir.  $\text{FeCl}_2$  ilə  $\text{MnCl}_2$  ( $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,8\text{Å}$ ,  $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,91\text{Å}$ ) qarşılıqlı təsirdən qeyri-məhdud bərk məhlul əmələ gəlir (şəkil 2.1).



**Şəkil 2.1.  $\text{FeCl}_2$ - $\text{MnCl}_2$  hal diaqramı.**

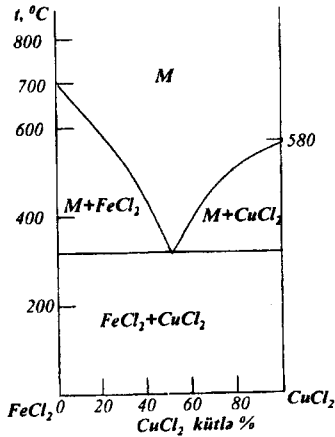
Ge-Si sistemində bütün şərtlər ( $r_{\text{Ge}}=1,3\text{Å}$ ,  $r_{\text{Si}}=1,34\text{Å}$ ) ödənilədiyi üçün qeyri-məhdud (başdan-başa) bərk məhlul əmələ gəlir (şəkil 2.2).



**Şəkil 2.2. Ge-Si hal diaqramı.**

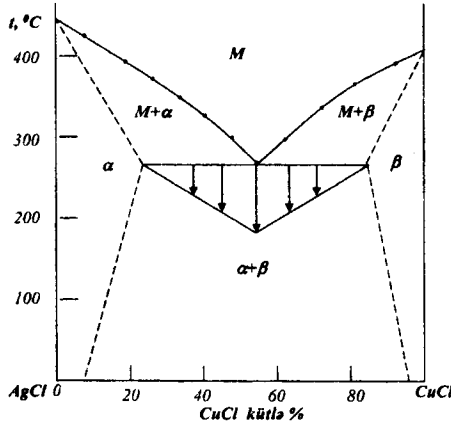
Sonrakı tədqiqatlar göstərmişdir ki, izomorf maddələrin heç də hamısı, hətta kubik sinqoniyadan olan maddələr bir-birilə izomorf qarışıq – bərk məhlul əmələ gətirmir. Bu baxımdan izomorf maddələr mükəmməl və qeyri-mükəmməl qruplara bölünür.

Qeyri-mükəmməl izomorf maddələrin  $\text{FeCl}_2$  və  $\text{CuCl}_2$  ( $r_{\text{Fe}^{2+}}=0,8\text{Å}$ ,  $r_{\text{Cu}^{2+}}=0,8\text{Å}$ ) qarşılıqlı təsirindən ion radiuslarının yaxın olmasına baxmayaraq, kristal quruluşları fərqləndiyi üçün izomorf qarışıq əmələ gətirmir, ancaq evtektik qarışıq alınır (şəkil 2.3).



Şəkil 2.3.  $\text{FeCl}_2\text{-CuCl}_2$  hal diaqramı.

$\text{AgCl-CuCl}$  sistemində də misin ( $r_{\text{Cu}^+}=0,98\text{Å}$ ) və gümüşün ( $r_{\text{Ag}^+}=1,13\text{Å}$ ) ion radiuslarının yaxın olmasına baxmayaraq, evtektik qarışıq və məhdud bərk məhlul əmələ gəlir (şəkil 2.4).



**Şəkil 2.4. CuCl-AgCl hal diaqramı.**

Bəzi sistemlərdə, NaCl-KCl ( $r_{\text{Na}^+}=0,98\text{Å}$ ,  $r_{\text{K}^+}=1,33\text{Å}$ ) həm kimyəvi xassəyə və həm də kristal quruluşu görə oxşar olsalar da, yüksək temperaturda bərk məhlul əmələ gətirsə də, ancaq temperatur aşağı düşdükdə həllolma azalır və nəhayət, otaq temperaturunda həllolma çox cüzi olur.

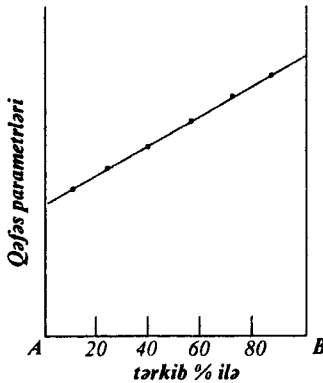
Bununla bərabər, elə maddələr var ki, onlar həm kimyəvi xassəsinə görə və həm də kristal quruluşuna görə bir-birindən tamamilə fərqlənir, amma geniş sahədə dəyişəntərkibli faza əmələ gətirir. Məsələn, Fe-C sistemi.

Son məlumatlara görə hesab edilir ki, izomorfizm iki hadisəni özündə birləşdirir: a) bir neçə oxşar birləşmələrin eyni formada kristallaşması, b) dəyişəntərkibli bərk faza əmələgətirmə qabiliyyəti. Deməli, eyni formada kristallaşan və bir-birilə dəyişəntərkibli bərk məhlul əmələ gətirən birləşmələrə izomorf birləşmələr deyilir.

Bəzi izomorf maddələr hər iki şərti ödəyir, amma bəziləri ancaq bu şərtin birini ödəyir.

Rentgen quruluş analiz ilə müəyyən edilmişdir ki, NaCl, KCl, RbCl kub quruluşda kristallaşırlar, ancaq  $d_{\text{Na-Cl}}=2,81\text{Å}$ ,  $d_{\text{K-Cl}}=3,14\text{Å}$ , və  $d_{\text{Rb-Cl}}=3,27\text{Å}$  bir-birindən fərqləndiyi üçün onlar öz aralarında bərk məhlulu müəyyən şərt daxilində əmələ gətirir. Məsələn, NaCl-KCl bərk məhlulu ancaq yüksək temperaturda əmələ gəlir.

Bərk məhlulların fiziki xassələri—molekulyar həcmi, kristalların həndəsi forması qəfəsin parametrləri başlanğıc komponentlərin fiziki xassələrindən az fərqlənirlər, xətti dəyişir (şəkil 2.5).



**Şəkil 2.5. Tərkibdən asılı olaraq izomorf qarışıqda kristal parametrin dəyişməsi.**

Bərk məhlulların əmələ gəlməsi müəyyən şərtlər daxilində baş verir.

1. Bir-birini əvəz edən A və B atomu eyni fiziki xassəyə malik olmalıdır.

2. Bir-birini əvəz edən A və B atomunun atom və ion radiusunun fərqi 10-15%-dən çox olmamalıdır.

3. Bir-birini əvəz edən A və B komponentin qəfəs parametrləri yaxın olmalıdır.

Məsələn, sadə quruluşda  $\text{Na}^+$  (0,98Å) və  $\text{Li}^+$  (0,68Å) bir-birini əvəz edə bilmir, çünki onların ion radiusları çox fərqlidir, eyni zamanda  $\text{NaCl}$  ( $a=5,63\text{Å}$ ) və  $\text{LiCl}$  ( $a=5,13\text{Å}$ )-un qəfəs parametrləri də fərqlidir. Ancaq  $\text{LiMnPO}_4$  və  $\text{NaMnPO}_4$  birləşmələrində  $\text{Na}^+$  və  $\text{Li}^+$  ionları bir-birini asanlıqla əvəz edə bilir. Çünki bu birləşmələrdə elementar qəfəslərin parametrləri bir-birinə yaxındır.

Bərk məhlulun əmələ gəlməsində kristalın simmetriyası da müəyyən rol oynayır, amma həlledici faktor deyil, ən vacibi elementar qəfəsin həcmi və kristal qəfəsin formasıdır.

4. Bərk məhlulun əmələ gəlməsində rəbitənin növü də rol oynayır.  $\text{Cu}^+$ (0,98Å) və  $\text{Na}^+$ (0,98Å) ionlarının radiusu eyni ölçüyə malikdir, ancaq mis və natrium duzlarında rəbitənin növü müxtəlif olduğu (Cu-kovalent, Na-ion) üçün onlar bərk məhlul əmələ gətirmir. Bundan əlavə koordinasiya ədədi də (Cu k.ə.=4; Na k.ə.=6) müəyyən rol oynayır. Kimyəvi rəbitənin növünün bərk məhlulların əmələ gəlməsinə təsirini Qoldşmidt müəyyən etmişdir.  $\text{BaSO}_4$  və  $\text{KMnO}_4$  kristalları müxtəlif həllolma qabiliyyətinə malik



olmasına baxmayaraq, kimyəvi rabitələri eyni olduğundan bu birləşmələr izomorf qarışıq əmələ gətirir.

İon tipli KCl və kovalent tipli PbS izostruktur olsa da, izomorf qarışıq əmələ gətirmir.

### 2.1. İkinci növ bərk məhlullar

Əvəzolma bərk məhlullar, eyni zamanda, birinci növ bərk məhlullar adlanır. Əvəzolma bərk məhlullardan fərqli olaraq, daxilolma bərk məhlullarda kristal quruluşda A atomu B atomları arasında olan boşluqları tutur. Ona görə də, bu tip məhlullara daxilolma bərk məhlullar və ya ikinci növ bərk məhlullar deyilir.

İkinci növ bərk məhlullara A və B növ komponentlərin atom radiusları ölçülərinə görə bir-birindən kəskin fərqlənəndə əmələ gəlir. Daxilolma bərk məhlul atomun biri metal, o birisi qeyri-metal olan hal üçün xarakterikdir. Eyni zamanda qeyri-metalın atom radiusu metal atomun radiusundan çox kiçik olmalıdır. Məsələn,  $H(r_H=0,46\text{Å})$ ,  $N(r_N=0,71\text{Å})$ ,  $C(r_C=0,77\text{Å})$ . Bunlar daxilolma bərk məhlul əmələ gətirir və uyğun olaraq hidrid, nitrid, karbid adlanırlar. Daxilolma bərk məhlullar bərkliyinə və yüksək temperaturda əriməsinə görə texnikada geniş tətbiq olunurlar.

Qeyri-metalın miqdarı kifayət qədər çox olanda tərkib stexiometrik birləşməyə yaxınlaşır. Məsələn, ScN qeyri-metal atomları metalda olan bütün oktaedrik boşluqları dolduraraq NaCl struktur tipi yaradır, bəzən də, metal öz

kristal quruluşunu dəyişir. Metallarda olan boşluqları iki atomlu  $H_2$  və ya  $C_2$  molekulları tuturlar ki, nəticədə  $LaC_2$ ,  $ThC_2$ ,  $ZrH_2$  tərkibə uyğun gələn bərk məhlullar əmələ gəlir, bütün tetraedr boşluqlar uyğun atomlarla tutulur, nəticədə quruluş dəyişir.

## 2.2. Bərk cisimlərdə polimorfizm

Polimorfizm hadisəsi də E.Mitçerlix tərəfindən 1822-ci ildə kəşf olunmuşdur. Polimorfizm çoxformalı deməkdir, hər bir polimorf forma isə modifikasiya adlanır. Bunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, bir çox bərk cisimlər, müxtəlif şəraitdə müxtəlif simmetriyada və müxtəlif formada kristallaşırırlar. Ayrı-ayrı polimorf modifikasiyalar bir-birindən quruluşuna və fiziki-kimyəvi xassələrinə görə kəskin fərqlənir: simmetriyası, quruluş tipi, sıxlığı, xüsusi çəkisi, xüsusi istilik tutumu, elektrikkeçiriciliyi, optiki sabitliyi, bərkliyi və s. Məsələn, karbonun modifikasiyalarından biri (qrafit) hekzaqonal sinqoniyaya aiddir, qara rəngli, qeyri-şəffaf elektriki yaxşı keçirən, yumşaq, xüsusi çəkisi  $2,22 \text{ q/cm}^3$ , laylı quruluşa malik maddədir. Karbonun ikinci modifikasiyası olan almaz kubik sinqoniyalı, şəffaf, dielektrik, mövcud kristallik maddələrin ən bərkisi, xüsusi çəkisi  $3,51 \text{ q/cm}^3$  və s.

Polimorf keçid 2 cür olur: monotrop və enantiotrop. Əgər A forması temperaturun artması ilə B formasına keçirsə və soyutma nəticəsində proses əks istiqamətdə gedərsə, buna enantiotrop keçid deyilir. Məsələn,  $\alpha\text{-Sn} \rightarrow \beta\text{-Sn}$  və ya

$\beta$ -Sn $\rightarrow$  $\alpha$ -Sn və s. Digər tip çevrilmə yalnız bir istiqamətdə baş verir, yəni istənilən temperaturda «qeyri-stabil» forma «stabil» formaya keçir. Belə keçid monotrop çevrilmə adlanır. Məsələn, almazın qrafitə keçməsi. Almaz qrafitə keçir, ancaq qrafit almaza keçmir. Metastabil fazalardan bəziləri özlərini həddən artıq stabil aparır. Xarici görünüşcə onun metastabilliyi müşahidə olunmur. Məsələn, metastabil xarakterli şüşə 100 illərlə stabil kristal şüşəyə keçmir.

### 2.3. Polimorfizmin əmələgəlmə şərtləri

Rentgen quruluş analizinin nəticələrinə əsasən polimorfizm aşağıdakı şərtlər daxilində yaranır:

1. Polimorf modifikasiyalar bir-birindən koordinasiya ədədinə görə fərqlənilirlər. Məsələn,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bir modifikasiyası  $\text{CsCl}$  tipində (k.ə.=8), ikinci modifikasiyası isə  $\text{NaCl}$  tipində (k.ə.=6) kristallaşır.

2. Quruluşlar sıx qablaşma ilə bir-birindən fərqlənir. Bütün modifikasiyalarda koordinasiya ədədləri dəyişir. Məsələn,  $\text{ZnS}$  5 modifikasiyası, karborundun ( $\text{SiC}$ ) 5 modifikasiyası,  $\text{CdI}_2$  3 modifikasiyası,  $\text{TiO}_2$  3 modifikasiyası. Rutil, brukit və anataz bir-birindən qablaşmanın növünə görə fərqlənilirlər: rutil-heksaqonal, anataz –kubik formada qablaşır.

Bir formanın başqa formaya keçməsi daxili enerjiyə malik başqa quruluşa keçməsi deməkdir. Maddənin daxili enerjisi kimyəvi rəbitədən asılıdır. Rəbitənin sayı çox ol-

duqca atomlar bir-birinə yaxın yerləşir və daxili enerji azalır. Yüksəktemperaturlu modifikasiyalar yüksək daxili enerjiyə malik olurlar. Yüksəktemperaturlu modifikasiyalarda koordinasiya ədədi azalır və ya atomlararası məsafə böyüyür, yeni növ kimyəvi rabitə yaranır. Bir quruluş başqa quruluşa keçdikdə, köhnə rabitə qırılır və yeni rabitə yaranır. Rabitənin parçalanması yeni quruluş üçün yüksək enerjinin yaranmasını tələb edir.

Mənfi temperaturda da polimorf keçid müşahidə olunur. Məsələn, metallar aşağı temperaturda asanlıqla polimorf keçidə məruz qalırlar. Metal litium maye azotda soyutduqda, çox asanlıqla başqa modifikasiyaya keçir (77 K) və temperatur aşağı düşdükcə çevirmənin sürəti artır. Qara rəngli  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> maye azot mühitində (-195 K) qırmızı rəngli başqa modifikasiyaya çevrilir. Otaq temperaturunda asanlıqla  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> çevrilir.<sup>1</sup>

Be metalı normal şəraitdə heksaqonal quruluşda kristallaşır, ərimə temperaturundan (1260°C) 40°C aşağıda kubik quruluşa keçir. Qalay iki formada mövcuddur  $\alpha$ -Sn və  $\beta$ -Sn.  $\alpha$ -Sn 13,2°C yuxarı temperaturda mövcuddur, xarakterik metaldır, elektriki yaxşı keçirir.  $\beta$ -Sn 13,2°C aşağıda mövcuddur. Buna, eyni zamanda, boz qalay da deyirlər, toz halında olur, yarımkəçirici xassəyə malikdir.  $\alpha$ -Sn tetraqonal quruluşda kristallaşır, elastikdir, döyülə bilir.  $\alpha$ -Sn  $\rightarrow$   $\beta$ -Sn keçdikdə, kütləsi 5,85 q/cm<sup>3</sup> azalır, almaz tipində kristal-

---

<sup>1</sup> Bu çevirmə ilk dəfə müəllif tərəfindən müşahidə olunmuşdur.

laşır.  $\beta$ -Sn boz rəngli toz halında olur, yarımkeçirici xassəyə malikdir.  $\alpha$ -Sn və  $\beta$ -Sn-dan başqa bir də  $\gamma$ -Sn mövcuddur.  $\gamma$ -Sn  $161^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı temperaturda davamlıdır.  $\gamma$ -Sn özünün kövrəkliyi ilə fərqlənir. Bütün metallarda olduğu kimi, qalayın da temperatur artdıqca elastikliyi artır, ancaq  $161^{\circ}\text{C}$  temperaturdan yuxarıda qalay kövrəkləşir,  $\gamma$ -Sn-a keçir, kövrəkləşmə o dərəcədə olur ki, onu toz halına salmaq mümkün olur.

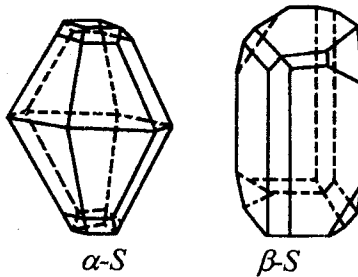
Polimorfizmdə quruluş dəyişikliyi ilə bərabər rabitənin növü də dəyişir.  $\alpha$ -Sn-da rabitə metal rabitəsi olduğu halda,  $\beta$ -Sn -da rabitə ion-kovalent rabitəyə çevrilir və  $\beta$ -Sn yarımkeçirici xassə daşıyır ( $\Delta E=0,08\text{eV}$ ).

*[1916-cı ildə saxtali qışda qatarla Uzaq Şərqdən Rusiyanın qərbinə bir neçə ton metal qalay göndərilir. Yük təyinatı yerinə gəlib çatanda görürlər ki, yük gümüşü ağ metal deyil, kiçik, boz rəngli tozdan ibarətdir. Dörd il ondan qabaq şimal qütbündə ekspedisiyada olan Robert Skotta ilə də faciə baş vermişdir, ekspedisiya yanacaqsız qalmışdır. Dəmir qabda olan maye qalayla lehimlənmiş yerdən axıb getmişdir. Təqribən həmin ildə rus ordusunu təmin edən qalaylı çayniklə baş verən hadisə ilə əlaqədar məşhur rus kimyaçısı V.V. Markovnikova müraciət olunmuşdur. Əyani vasitə kimi laboratoriyaya gətirilmiş çaynik asanlıqla ovulub tökülən boz ləkələrlə örtülmüşdür. Analiz göstərmişdir ki, bu toz heç bir kənar aşqar deyil, ancaq qalaydan ibarətdir.*

*Tədqiqatdan sonra məlum olmuşdur ki, metallik ağ qalay  $\alpha$ -Sn  $13,2^{\circ}\text{C}$  başqa bir modifikasiyaya – boz qalaya*

( $\beta$ -Sn) keçir. Temperatur aşağı düşdükcə, ağ qalayın boz qalaya keçməsi ( $\alpha$ -Sn $\rightarrow$  $\beta$ -Sn) sürətlənir. Boz qalay kub kristal quruluşda kristallaşır, parametrləri  $6,49\text{\AA}$  təşkil edir. Xüsusi çəkisi ağ qalaya nisbətən azdır  $-5,86\text{ q/cm}^3$ , ağ qalayın xüsusi çəkisi  $7,3\text{ q/cm}^3$ -dir.  $\alpha$ -Sn $\rightarrow$  $\beta$ -Sn keçməsinə bəzən «qalay çuması» adlandırırlar. Əsgər çayniki və vaqonlarla ağ qalayın toza çevrilməsi həmin «xəstəliyin» nəticəsidir. Müəyyən etmişlər ki, Al və Zn o «xəstəliyi» artırır, Bi, Sb, Pb metalları isə «çuma xəstəliyi»-ni müalicə edir.]

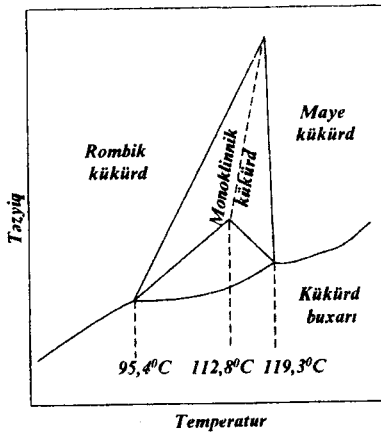
Kükürd enantiotrop keçidə malik iki bərkfazlı bir komponentli sistemdir. Kükürd adi şəraitdə  $S_8$  atomdan ibarətdir. Bundan əlavə kükürd  $S_6$ ,  $S_4$  və  $S_\infty$  atom formasında da mövcuddur.  $95,4^\circ\text{C}$  rombik ( $\alpha$ -S) kükürd monoklinik ( $\beta$ -S) kükürdə enantiotrop keçir  $\alpha$ -S $\leftrightarrow$  $\beta$ -S. Adi şəraitdə rombik kükürd (sıxlığı  $2,07\text{ q/cm}^3$ ) və müəyyən qədər monoklinik kükürd (sıxlığı  $1,96\text{ q/cm}^3$ ) davamlıdır. Müxtəlif xassə və quruluşa malikdirlər (şəkil 2.6).



**Şəkil 2.6. Rombik ( $\alpha$ -S) və monoklinik ( $\beta$ -S) kükürdün kristallarının forması.**

Rombik kükürd ( $\alpha$ -S) 112,8°C-də monoklinik kükürd ( $\beta$ -S) 119°C əriyib sarı rəngli axıcı mayeyə çevrilir, 160°C – də rəngi tündləşir, özlülüyü artır. 200°C-də tünd qəhvəyi rəngli qatrana oxşayır. Bu S<sub>8</sub> həlqəvi molekulun parçalanıb yüz minlərlə S<sub>∞</sub> zəncirvari molekulə çevrilməsilə əlaqədardır.

Kükürd yavaş-yavaş qızdırılırsa, rombik kükürd monoklinik kükürdə keçir və 119,3°C əriyir. Əgər kükürd tez qızdırılırsa, monoklinik kükürdə keçməyə yetirmir, rombik kükürd 112,8 °C-də əriyir (şəkil 2.7). Kükürd kristalının həcmi xüsusi aparatda–dilatometrə ölçməklə, rombik kükürdün monoklinik kükürdə keçmə temperaturunu təyin edirlər.  $\alpha$ -S→ $\beta$ -S keçəndə onun həcmi ~15% artır.



**Şəkil 2.7. Kükürdün hal diaqramı**

**Qeyri-stabil fazanın tarazlığı qırıq xətlərlə göstərilmişdir.**

Gipsin fazalar qaydasını birkomponentli sistemlərə tətbiq etsək,

$$f+s=k+2$$

alınar. Burada  $f$  – fazaların sayını,  $s$  – sərbəstlik dərəcəsinə,  $k$  –komponentlərin sayını, 2 rəqəmi təzyiq və temperaturu göstərir.

Verilmiş sistemdə komponentin sayı 1-dir, çünki burada ancaq 1 komponent – kükürd iştirak edir. Burada  $f+s=3$ . Əgər qiymətləri yerinə yazsaq, sərbəstlik dərəcəsinə təyin etmək olar.

Gipsin fazalar qaydasından istifadə edib müəyyən suallara cavab vermək olar. Məsələn, kükürdün neçə fazası eyni zamanda tarazlıqda ola bilər və ya kükürdün dörd fazası: rombik kükürd, monoklinik kükürd, maye kükürd və qaz halında olan kükürd eyni şəraitdə və eyni zamanda tarazlıqda ola bilərmi?

Suala cavab vermək üçün, fərz edək ki, fazaların hamısı mövcuddur və sistemdə iştirak edirlər, sərbəstlik dərəcəsinə təyin etsək,

$$4+s=1+2 \text{ buradan}$$

$$s=3-4 \text{ bu hal mümkün deyil.}$$

Deməli, eyni zamanda 4 faza tarazlıqda ola bilməz. Kükürdün hal diaqramında təzyiq və temperatura uyğun «üçfazlı nöqtə» qeyd olunub:

$$f+s=k+2$$



$$3+s=1+2; s=0.$$

Bu o deməkdir ki, bu üçlü «nöqtə»də fazaların sayı dəyişməmək şərtinə nə temperaturu, nə də təzyiqi dəyişmək olmaz. Bu üçlü «nöqtə»lər: rombik kükürdün monoklinik kükürdə keçməsi –B, rombik kükürdün «vaxtdan əvvəl» əriməsi (112,8°C) G, rombik kükürdün həqiqi əriməsi (119,3°C) C hərfləri ilə göstərilmişdir. Kükürdün hal diaqramında fazaların sayı 1 olan sahədə sərbəstlik dərəcəsi:  $f+s=k+2$ ;  $s=2$ -yə bərabərdir. Bu o deməkdir ki, maye kükürdün və ya qaz halında olan kükürdün təzyiqini və temperaturunu müəyyən həddə qədər artırıb və azaltmaq olar, amma fazaların sayı dəyişməz qalır. Beləliklə, kükürddə və eyni zamanda birkomponentli sistemlərdə fazaların sayı maksimum 3 ola bilər, 4 faza ola bilməz. Kükürdün hal diaqramında AB, BC, CD və CE ikifazlı əyrilər üzrə sərbəstlik dərəcəsinə baxsaq:

$$f=2; k=1; f+s=k+2; s=1$$

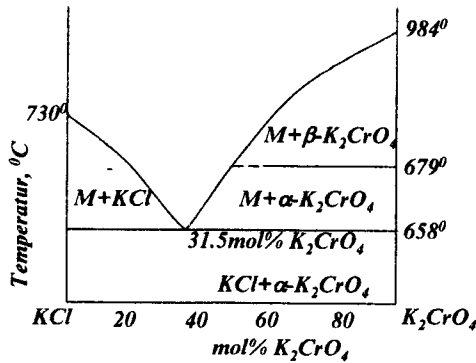
alınar.

Sərbəstlik dərəcəsi  $s=1$  o deməkdir ki, monovariant əyri üzrə təzyiqi və ya temperaturu müəyyən həddə qədər artırıb və ya azaltmaq olar, amma fazaların sayı dəyişməz qalır. Hal diaqramında AB xətti  $S_{rom.} \leftrightarrow S_{bux.}$ , BC xətti  $S_{m.} \leftrightarrow S_{bux.}$ , CD xətti  $S_{maye} \leftrightarrow S_{bux.}$ , BE xətti  $S_{rom.} \leftrightarrow S_{mon.}$ , CE xətti  $S_{mon.} \leftrightarrow S_{maye}$ , EF xətti  $S_{rom.} \leftrightarrow S_{maye}$  tarazlıqda olan sistemi göstərir. Bu xətlər üzrə sərbəstlik dərəcəsi  $s=1$ -ə bərabərdir. Bu xətlər üzrə ya temperaturu və ya təzyiqi dəyişmək

olar, faza isə dəyişməz qalır, tarazlıq pozulmur. Bunların hamısı monovariant sistemlərdir. Hal diaqramında B nöqtəsi üçfazlı  $S_{rom.} \leftrightarrow S_{mon.} \leftrightarrow S_{bux.}$ , C nöqtəsi  $S_{mon.} \leftrightarrow S_{maye.} \leftrightarrow S_{bux.}$ , E nöqtəsi  $S_{rom.} \leftrightarrow S_{mon.} \leftrightarrow S_{bux.}$ , G nöqtəsi  $S_{rom.} \leftrightarrow S_{maye.} \leftrightarrow S_{bux.}$  olur. Bu nöqtələr: B, C, E, G üçfazlı metastabil sistemdir, sərbəstlik dərəcəsi  $s=0$ -a bərabərdir. Əslində, bu nöqtələr müşahidə olunmur, nəzəri xarakter daşıyır.

#### 2.4. Polimorfizmin hal diaqramında əks olunması

Əgər başlanğıc A və B komponentləri və ya aralıq  $AnBm$  fazalar polimorf keçidə malikdirsə, tərkib-temperatur (T-X) hal diaqramını çətinləşdirir. Polimorf keçid evtektika xəttindən aşağıda və evtektika xəttindən yuxarıda yerləşə bilər. Məsələn,  $KCl-K_2CrO_4$  sistemində evtektik nöqtə 31,5mol%  $K_2CrO_4$  qatılığında və 658°C temperaturda əmələ gəlir (şəkil 2.8).

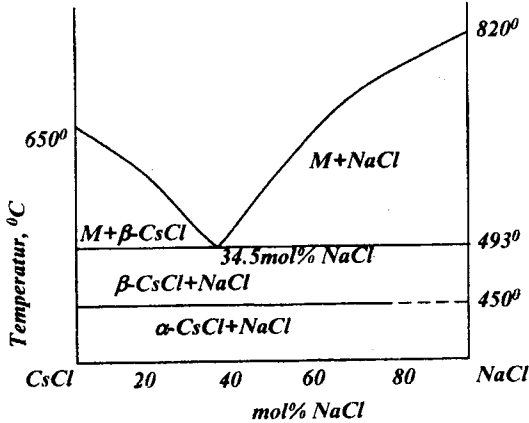


Şəkil 2.8.  $KCl-K_2CrO_4$  sisteminin hal diaqramı.

Uyğun olaraq KCl ərimə temperaturu  $730^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ərimə temperaturu  $984^{\circ}\text{C}$ -dir.

$679^{\circ}\text{C}$ -də  $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4 \xrightarrow{679^{\circ}\text{C}} \beta\text{-K}_2\text{CrO}_4$  keçidi baş verir. Sağdan sola getdikcə  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -ün mol miqdarı azalır,  $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \beta\text{-K}_2\text{CrO}_4$  keçid effekti zəifləyir (şəkildə qırıq xətlərlə göstərilmişdir).

$\text{CsCl-NaCl}$  sisteminin hal diaqramında  $\alpha\text{-CsCl} \xrightarrow{450^{\circ}\text{C}} \beta\text{-CsCl}$  keçid temperaturu evtektik nöqtənin keçid temperaturundan aşağıda baş verir (şəkil 2.9).



Şəkil 2.9.  $\text{CsCl-NaCl}$  sisteminin hal diaqramı.

Sistemin evtektik nöqtəsi 34,5 mol% NaCl evtektik temperatur isə  $493^{\circ}\text{C}$ -dir. CsCl və NaCl ərimə temperaturu uyğun olaraq  $650$  və  $820^{\circ}\text{C}$ -dir (şəkil 2.9).

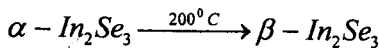
$\alpha - CsCl \xrightarrow{450^{\circ}C} \beta - CsCl$  keçid temperaturu  $450^{\circ}C$  baş verir. Soldan sağa getdikcə  $CsCl$  mol miqdarı azalır  $\alpha - CsCl \longrightarrow \beta - CsCl$  keçid effekti zəifləyir (şəkildə qırıq xətlə göstərilmişdir).

Məlum olan qeyri-üzvi bərk cisimlərin, o cümlədən, yarımkeçirici bərk cisimlərin əksəriyyəti müxtəlif fiziki və kimyəvi xassəyə malik polimorf keçidlərə malikdir.

$A_2^{III} B_3^{VI}$  (A –Al, Ga, In; B –S, Se, Te) tip birləşmələr eyni quruluşa malik olub, sfalerit və vürsit tipdə kristallaşır və almazabənzər birləşmələr adlanır.

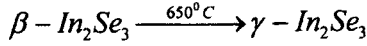
Bu tip birləşmələrin quruluşu sfalerit və vürsit quruluşu nisbətən defekt quruluşa malikdir.  $A_2^{III} B_3^{VI}$  tipli birləşmələrdə B atomu sıx kubik qablaşma əmələ gətirir. Əmələ gələn tetraedrik boşluqda A atomu yerləşir və boşluğun 1/3 hissəsini tutur. Nəticədə hər üçüncü tetraedr boşluq dolmur – vakant qalır, bu isə defekt adlanır. Kristal quruluşda defektin olması onların xassəsinə güclü təsir edir. Xarici qüvvənin – təzyiq və temperaturun təsiri ilə maddənin kristal quruluşu dəyişir, geniş homogen sahə əmələ gəlir.  $A_2^{III} B_3^{VI}$  tip birləşmələr müxtəlif temperaturda mövcud olan dördə qədər modifikasiyaya malikdirlər.

$In_2Se_3$  4 polimorf keçidə malikdir:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -  $In_2Se_3$ .

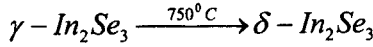


$\alpha - \text{In}_2\text{Se}_3$  heksaqonal quruluşa malikdir:  $a=16,00 \text{ \AA}$ ;  
 $b=19,24 \text{ \AA}$ .

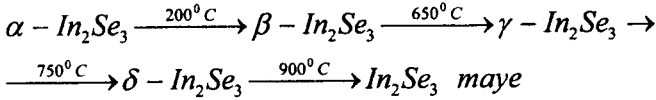
$\beta - \text{In}_2\text{Se}_3$  vyursit tipli heksaqonal quruluşa malikdir:  
 $a=7,1 \text{ \AA}$ ;  $c=19,3 \text{ \AA}$ .



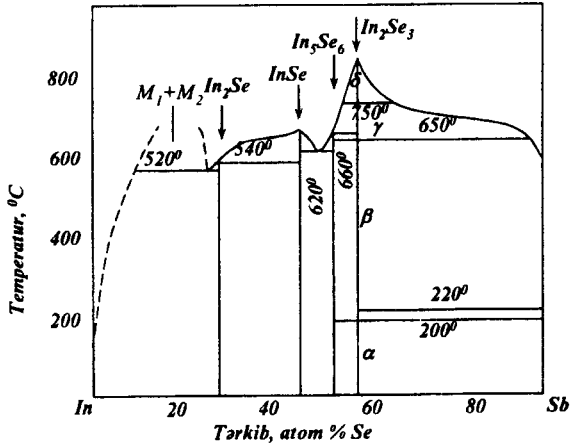
$\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$  sfalerit tipli kubdur,  $a=10,10 \text{ \AA}$



$\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$  monoklinik quruluşa malikdir.



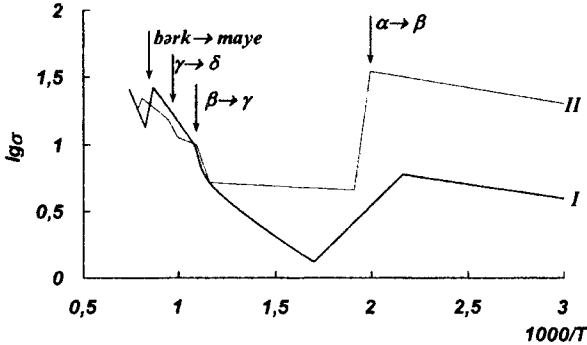
Bütün bu polimofr keçidlər In-Se sisteminin hal diaqramında əks olunmuşdur (şəkil 2.10).



Şəkil 2.10. In-Se hal diaqramı.

Bütün modifikasiyalar –  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -  $In_2Se_3$  özlərini individual sərbəst birləşmə kimi aparır. Bütün fiziki və fiziki-kimyəvi xassələri bir-birindən fərqlənir. Məsələn,  $\alpha - In_2Se_3$  termoelektrik hərəkət qüvvəsi 450 mkv/dərəcə,  $\beta - In_2Se_3$  t.e.h.q. 700 mkv/dərəcə və s.

$\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  elektrik keçiriciliyi  $\alpha$ -,  $\beta - In_2Se_3$  elektrik keçiriciliyindən yüksəkdir. Qeyd olunduğu kimi, polimorf keçidləri fiziki xassələri ölçməklə də təyin edirlər. Bu üsul DTA nəticələrini təsdiq edir və bəzən daha effektiv olur (şəkil 2.11).



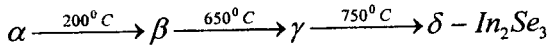
**Şəkil 2.11.  $In_2Se_3$  nümunəsinin 20-1050°C intervalında elektrik keçiriciliyi.**

$\alpha - In_2Se_3 \rightarrow \beta - In_2Se_3$  keçidi daha kəskin olur,

$\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  keçidləri nisbətən zəif olur.

Bərk cisimlərdə ayrı-ayrı modifikasiyaları individual halda almaq üçün birinci polimorf keçidləri müxtəlif üsul-

larla (DTA, elektrik keçiriciliyini ölçməklə) təyin edirlər. Məsələn,  $In_2Se_3$  birləşməsində polimorf keçid



diferensial termiki analiz vasitəsilə və elektrikkeçiriciliyini ölçməklə müəyyən edilir.

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  individual halda xüsusi üsulla alınır. Polikristal halında sintez olunmuş  $In_2Se_3$  DTA vasitəsilə analiz olunaraq polimorf keçidlərin  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  temperatur intervalı müəyyən edilir. Rentgenofaza analizi (RFA) vasitəsilə müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş polikristal  $In_2Se_3$   $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  qarışığından ibarətdir, ancaq 80%  $\alpha$ - $In_2Se_3$ -dən ibarətdir.

Birfazlı  $\alpha$ - $In_2Se_3$  almaq üçün, keçid temperaturuna yaxın temperaturda toz və ya polikristal halında olan qarışıq  $In_2Se_3$  homogenləşdirilir.

~100%  $\alpha$ - $In_2Se_3$  almaq üçün sintez olunmuş  $In_2Se_3$  havasız mühitdə (vakuumda), şüşə ampulada ~180°C, uzun müddət (2500-3000 saat) homogenləşdirilir.<sup>1</sup>

Homogenləşmə prosesi qurtarandan sonra, nümunə, otaq temperaturuna qədər soyudulur.  $\alpha$ - $In_2Se_3$   $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$ -ə nisbətən daha stabildir, adi şəraitdə uzun müddət qala bilir. Homogen  $\beta$ - $In_2Se_3$  almaq üçün polikristal  $In_2Se_3$ -dən müəyyən miqdar (~3-4 qr.) nümunə götürülüb

<sup>1</sup> Rus dilində bu proses «отжиг» adlanır. Azərbaycan dilində bəzən «отжиг» sözünü «dəmləmə» kimi işlədirlər. Ancaq «homogenləşmə» daha düzgündür və «отжиг» də «гомогенизация» mənasını verir.

kvars ampulaya keçirib, vakuum şəraitində nümunə  $\beta - In_2Se_3$  modifikasiyasının mövcud olduğu temperatur həddində ( $\sim 400-500^\circ C$ ) uzun müddət (700-800 saat) homogenləşməyə qoyulur. Homogenləşmə vaxtı, eksperiment yolu ilə seçilir. Homogenləşmə vaxtı qurtarandan sonra, sobanı sistemdən ayırmadan nümunə sobadan çıxarılıb buzlu suya salınır –  $\beta - In_2Se_3$  «dondurulur». Bu üsul ilə alınan  $\beta - In_2Se_3$  «uzun zaman» otaq temperaturunda homogen metastabil vəziyyətdə qala bilir. Metastabil  $\beta - In_2Se_3$  nümunəsi RFA, DTA üsulu ilə tədqiq olunub sonra onun elektrikkeçiriciliyi, sıxlığı, mikrobərkliyi, qəfəs parametrləri və s. təyin olunur (cədvəl 2.1).

$\alpha \rightarrow \beta$  keçiddə ciddi quruluş dəyişiklikləri baş verir və ona görə də,  $\alpha \rightarrow \beta$  keçidində elektrikkeçiriciliyi və t.e.h.q. kəskin dəyişir (şəkil 2.11).

$\gamma - In_2Se_3$  keçiddə kəskin quruluş dəyişikliyi baş vermir, heksaqonal  $\beta - In_2Se_3$  kubik quruluşa –  $\gamma - In_2Se_3$  keçir, indium atomu tetraedrin boşluqlarında paylanır və fiziki xassələr də kəskin dəyişmir.

$\gamma - In_2Se_3 \rightarrow \delta - In_2Se_3$  keçid kəskin fərqlənmir, DTA istilik effekti zəif olur.

$\gamma$  və  $\delta - In_2Se_3$  elektrikkeçiriciliyi otaq temperaturunda  $\alpha$ - və  $\beta - In_2Se_3$ -ün elektrikkeçiriciliyindən yüksək olur, uyğun olaraq  $10^2 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$  və  $10^3 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$  təşkil edir.  $\gamma$  və



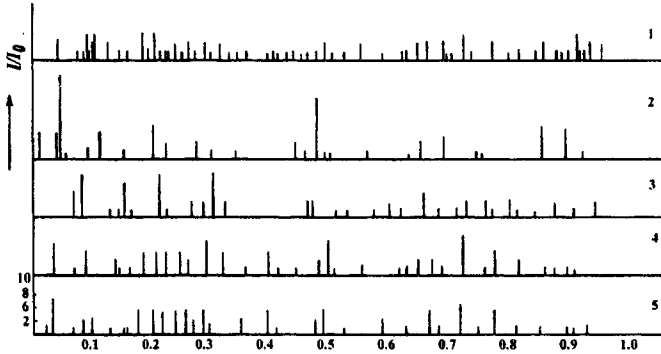
$\delta$ - $In_2Se_3$ -də qadağan olunmuş zona bir-birinə yaxındır –  $\Delta E=0,91$  eV təşkil edir.

Cədvəl 2.1

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  modifikasiyaların homogenləşmə rejimi, fiziki-kimyəvi, rentgenoqrafik analizin nəticələri və bir neçə fiziki xassələri

$In_2Se_3$ modifikasiyaları	Qəfəs parametri, Å	Fiziki xassələri
$\alpha - In_2Se_3$ 3000 saat 180°C homogenləşdirilib $d_{20}=5,67$ q/cm <sup>3</sup> $H=45$ kQ/mm <sup>2</sup>	$a=16,06$ $c=19,28$ $c/a=1,2$	$\Delta E=1,2-1,3$ eV $\sigma=700$ om <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> otaq temperaturu t.e.h.q.=450mkv/dər.
$\beta - In_2Se_3$ 700 saat 500°C homogenləşdirilib $d_{20}=5,36$ q/cm <sup>3</sup> $H=80$ kQ/mm <sup>2</sup>	$a=17,1$ $c=19,31$ $c/a=2,71$	$\Delta E=0,97$ eV $\sigma=10^3$ om <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> 200°G t.e.h.q.=700mkv/dər.
$\gamma - In_2Se_3$ 700 saat 700°C homogenləşdirilib $d_{20}=5,48$ q/cm <sup>3</sup> $H=30$ kQ/mm <sup>2</sup>	$a=10,11$	$\Delta E=0,91$ eV $\sigma=10^2$ om <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> otaq temperaturu t.e.h.q.=300mkv/dər.
$\delta - In_2Se_3$ 70 saat 800°C homogenləşdirilib $d_{20}=5,78$ q/cm <sup>3</sup> $H=58$ kQ/mm <sup>2</sup>	-	$\Delta E=0,91$ eV $\sigma=10^3$ om <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> otaq temperaturu

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  birləşmələri individual maddə olmasını əsas rentgenofaza analiz üsulu birmənalı təsdiq edir (şəkil 2.12).



**Şəkil 2.12.** Birləşmələri  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  və qarışıq  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  modifikasiyaların ştrixdiqramları:

1. 70 saat  $t=800^{\circ}C$  homogenləşməmiş  $\delta$ -  $In_2Se_3$ ;
2. 700 saat  $t=700^{\circ}C$  homogenləşməmiş  $\gamma$ -  $In_2Se_3$ ;
3. 700 saat  $t=500^{\circ}C$  homogenləşməmiş  $\beta$ -  $In_2Se_3$ ;
4. 3000 saat  $t=180^{\circ}C$  homogenləşməmiş  $\alpha$ -  $In_2Se_3$ ;
5. homogenləşməmiş  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ -  $In_2Se_3$  qarışığından ibarət  $In_2Se_3$ <sup>1</sup>.

Qeyd etmək lazımdır ki,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ - $In_2Se_3$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -  $In_2S_3$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $Ga_2S_3$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $Ga_2Se_3$  və s. modifikasiyaları monokristal halında kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya üsulu ilə 50-60 saat müddətində almaq olur.

<sup>1</sup> С.Медведева, Т.Н.Гулиев. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1. 2128 (1965).

---

### 3. BƏRK CİSİMLƏRİN TƏDQIQAT ÜSULLARI

Qeyri-üzvi maddələr mürəkkəb ion quruluşa malik qeyri-molekulyar birləşmələrdir. Üzvi maddələr molekulyar birləşmələr olaraq molekulyar rabitəyə malikdir, onların identifikasiyası kimyəvi və spektral analiz üsulu ilə öyrənilir. Qeyri-molekulyar kristal aqreqlər rentgenstruktur analiz üsulu ilə tədqiq olunur və lazım olarsa, kimyəvi analiz üsulu ilə tamamlanır. İstənilən kristal maddənin özünəməxsus rentgenoqramı olur. Çoxsaylı kristal maddələrin individual rentgenoqramı kartoteka formasında sistemləşdirilmişdir (Powder Diffraction File). Bu kartoteka vasitəsilə istənilən maddənin tərkibini tez və birmənalı təyin etmək olur. Tərkibi müəyyən edəndən sonra, kimyəvi birləşmənin quruluşu təyin edilir. Kimyəvi birləşmədə atomun, ionun və molekulun kristal qəfəsin parametrlərinin təyin edilməsində rentgenoqrafik üsuldən istifadə olunur.

Bərk cismi tam xarakterizə etmək üçün aşağıdakı parametrlər məlum olmalıdır:

1. Maddənin mono- və ya polikristal olması;
2. Maddənin kristal quruluşunun tipi;
3. Kristal quruluşda defektlərin paylanması, defektlərin təbiəti və tipi;
4. Səthin quruluşu və o cümlədən, tərkibin eynicinsli olub-olmaması.

Bərk cisimləri hər hansı bir üsulla tam xarakterizə etmək mümkün deyil. Müxtəlif üsullarla tədqiq olunmalıdır. Bərk cisimləri tədqiq etmək üçün difraksiya üsulundan, spektral analiz üsulundan, termiki analiz üsulundan, maqnit xassəsinin öyrənilməsi üsulundan və s. istifadə olunur. Hal-hazırda bərk cisimləri tədqiq etmək üçün bir çox fiziki üsullar mövcuddur. Bu üsulların köməyiylə bərk cisimlərin xassələri tədqiq edilir.

### 3.1. Rentgenoqrafiya üsulu

Rentgenoqrafiya üsulu ilə bərk cisimlərin aşağıdakı xassələri öyrənilir:

- a) kimyəvi rəbitənin növü;
- b) toz halında olan maddələrin quruluşu;
- c) mərkəzi atomun koordinasiya ədədi;
- d) elementar qəfəs, fəza qrupu;
- e) maddələrin amorf və kristal halı;
- f) fazanın identifikasiyası;
- j) quruluş defekti və s.

### 3.2. Elektronqrafiya üsulu

Elektronqrafiya üsulu ilə maddələrin aşağıdakı xassələri:

- a) elementar analiz;
- b) toz halında olan maddələrin mikroquruluşu;
- c) səthin quruluşu;
- d) kristal quruluşu;

- e) elementar qəfəsin fəza quruluşu;
- f) maddələrin amorf və kristal halı;
- j) fəzanın identifikasiyası və s. xassələri öyrənilir.

### 3.3. Neytronoqrafiya üsulu

Neytronoqrafiya üsulu ilə maddələrin aşağıdakı xassələri:

- a) kristal quruluşu;
- b) elementar qəfəsin fəza quruluşu;
- c) maddələrin amorf və kristal halı;
- d) quruluş defekti və s. xassələri öyrənilir.

### 3.4. Optiki mikroskopiya üsulu

Optiki mikroskopiya üsulu ilə maddələrin aşağıdakı xassələri:

- a) toz halında olan maddələrin mikroquruluşu;
- b) səthin quruluşu;
- c) maddələrin amorf və kristal halı;
- d) tərkibin identifikasiyası;
- e) quruluş defekti və s. xassələri öyrənilir.

### 3.5. İnfraqırmızı spektroskopiya

İnfraqırmızı spektroskopiya üsulu ilə maddələrin aşağıdakı xassələri:

- a) kimyəvi rəbitənin növü;
- b) elementar analiz;

- c) səthin quruluşu;
- d) mərkəzi atomun koordinasiya ədədi;
- e) quruluş defekti və s. xassələri öyrənilir.

### **3.6. Ultrabənövşəyi spektroskopiya**

Ultrabənövşəyi spektroskopiya üsulu ilə maddələrin aşağıdakı xassələri:

- a) kimyəvi rabitənin növü;
- b) atomda elektronun quruluşu;
- c) elementar qəfəs;
- d) mərkəzi atomun koordinasiya ədədi;
- e) quruluş defekti və s. xassələri öyrənilir.

### **3.7. Nüvə-mağnit rezonansı (NMR) və elektron–paramağnit rezonans (EPR) üsulu**

Nüvə-mağnit rezonansı (NMR) və elektron–paramağnit rezonans (EPR) üsulu ilə maddələrin aşağıdakı xassələri:

- a) kimyəvi rabitənin növü;
- b) atomda elektronun quruluşu;
- c) elementar analiz;
- d) mərkəzi atomun koordinasiya ədədi və s. xassələri öyrənilir.

### **3.8. Elektronospektroskopiya**

Elektronospektroskopiya üsulu ilə maddələrin aşağıdakı xassələri:

- a) kimyəvi rəbitənin növü;
- b) atomda elektronun quruluşu;
- c) elementar analiz;
- d) səthin quruluşu;
- e) mərkəzi atomun koordinasiya ədədi;
- f) quruluş defekti və s. xassəsi öyrənilir.

### 3.9. Rentgenospektroskopiya

Rentgenospektroskopiya üsulu ilə maddələrin aşağıdakı xassələri:

- a) kimyəvi rəbitənin növü;
- b) atomda elektronun quruluşu;
- c) elementar analiz;
- d) səthin quruluşu;
- e) mərkəzi atomun koordinasiya ədədi;
- f) quruluş defekti və s. xassəsi öyrənilir.

#### 3.1.2. Rentgen quruluşun analizi

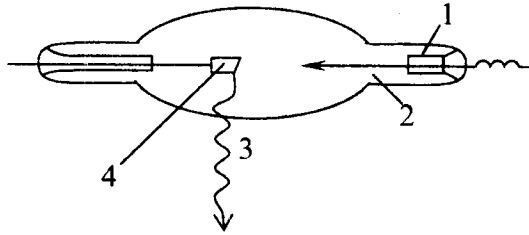
Rentgen şüası alman alimi V. Rentgen tərəfindən kəşf olunmuşdur. Rentgen şüası elektromaqnit dalğalarından ibarətdir, dalğanın uzunluğu  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Å ( $10^{-5}$ - $10^{-12}$  cm) arasında dəyişir. Xarici ölkələrdə bu şüa X-şüa adlanır. Keçmiş SSRİ məkanında isə Rentgenin şərəfinə rentgen şüası adlanırdı.

M.Laue və V.Fredrix 1915-1916-cı ildə müəyyən etmişlər ki, rentgen şüası dalğa təbiətlidir. Laue və Fridrix

rentgen şüasını monokristal səthinə yönəltmiş və müəyyən etmişlər ki, rentgen şüası səpələnir-difraksiyaya uğrayır. Rentgen şüası gözlə görünmür, ancaq bir çox maddələrdə (ZnS, CdS, PbS, PbSe) flüoresensiya yaradır, fotoplastinkaya təsir edir və qazları ionlaşdırır.

Kristalın quruluşunun incəliklərini öyrənmək üçün onu atomun ölçüsünə bərabər şüa ilə şüalandırmaq tələb olunur. Bu dalğa uzunluğuna malik şüalar rentgen şüasında mövcuddur. O tip şüalar kristalın atomları tərəfindən səpələnir – difraksiyaya uğrayır.

Rentgen şüası bütün atom tərəfindən səpələnir. Rentgen şüasını almaq üçün elektronun sürəti çox yüksək–ışığ sürətinə bərabər olmalıdır. Rentgen şüasını almaq üçün antikatod yüksək enerjiyə malik (30 000 kV) yüklü hissəciklə (məsələn, elektronla) atəşə tutulur (şəkil 3.1).



**Şəkil 3.1.- Rentgen trubkasının sxemi:**

**1 –katod; 2 –elektron seli; 3–rentgen şüası; 4 –antikatod.**

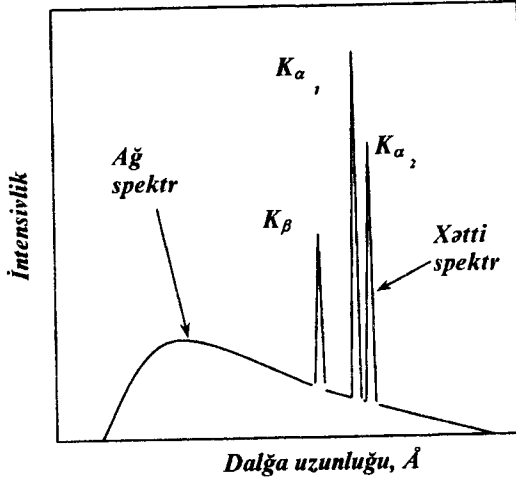
İstənilən şüalanma həm miqdarı, həm də keyfiyyətcə dalğanın uzunluğu və intensivliyi ilə xarakterizə olunur.

Rentgen şüasının spektrləri iki cür: bütöv (və ya ağ) və xətti (xarakterik) olur. Gərginlik az olduqda, bütöv spektr,



gərginlik həyacanlaşma enerjisindən ( $U=4ekV$ ) çox olduqda, xətti spektr alınır.

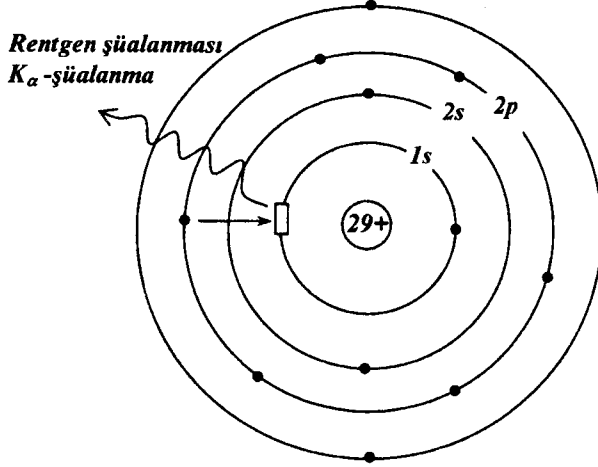
Yüklü hissəciyin (elektronun) bütün kinetik enerjisi rentgen şüasının enerjisinə çevrildikdə,  $L_{min}$  qiymətində rentgenin xətti spektri alınır (şəkil 3.2).



**Şəkil 3.2. Rentgen şüasının ağ və xətti spektri.**

Təcrübədə monoxromatik (müxtəlif dalğa uzunluğuna malik) rentgen şüasından istifadə olunur. Rentgen şüası selini almaq üçün yüksək gərginlik altında (35-80 kV) közərdilmiş metal katoddan (adətən volframdan hazırlanmış spiraldan) ayrılan elektron seli 30 kV gərginliyi olan sahədə sürətləndirilir və metal anodun üzərinə yönəldilir. Anod kimi Ag, Mo, W, Cu, Cr, Co, Fe metallar ola bilər, amma ən çox metal misdən istifadə olunur. Güclü elektron selinin atəşinə məruz qalan anod qızır və ona görə də anodun materialı daimi su və ya yağ axını ilə soyudulur.

Birinci elektron seli mis atomundan 1s elektronu vurub çıxarır (K – energetik səviyyədə) (şəkil 3.3).



**Şəkil 3.3.  $CuK_{\alpha}$  rentgen şüasının əmələ gəlməsi. 2p elektronu boş olan 1s orbitalına keçir. Azad olan enerji rentgen şüası formasında ayrılır.**

Xarici orbitalda (2p və ya 3p) olan elektronlar tezliklə daxildə olan boş 1s orbitalına keçir. Bu zaman ayrılan enerji rentgen şüası formasında şüalanır. Bu keçidə uyğun gələn spektr xarakterik (xətti) rentgen şüası adlanır.

Mis atomu iki növ keçidə:  $2p \rightarrow 1s$  ( $K_{\alpha}$ -şüalanma,  $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) və  $3p \rightarrow 1s$  ( $K_{\alpha}$ -şüalanma,  $\lambda=1,3922\text{\AA}$ ) məruz qalır.

### 3.1.3. Difraksiya hadisəsi

Rentgen şüalarının və elektronların yayılmasının intensivliyi çox fərqlənir. Ona görə də, kristalların və mayələrin quruluşunu öyrənmək üçün rentgen struktur analiz üsulundan istifadə olunur. Qazların və nazik layların<sup>1</sup> quruluşu elektronografiya üsulu ilə öyrənilir. Qeyri-üzvi və bərk cisimlər kimyasında rentgen üsulu əvəzolunmaz tədqiqat üsuludur. Mahiyyətə maddələrin kristal quruluşu haqda olan məlumatlar axırncı son 60-70-ci illərdə rentgen üsulu ilə əldə edilmişdir.

Difraksiyanın baş verməsi üçün kristalda laylararası məsafə rentgen şüasının dalğa uzunluğunun yarısından az olmamalıdır. Görünən işıq dalğasının uzunluğu 4000-7000Å arasında dəyişir. Kristallarda müstəvilərarası məsafə bir neçə anqstrom (2,5-0,7Å) ölçüsündə olur. Rentgen şüası qazlarda, mayələrdə və amorf maddələrdə də difraksiyaya uğrayır, ancaq difraksiya aydın olmur, fondan başqa bir şey görünmür.

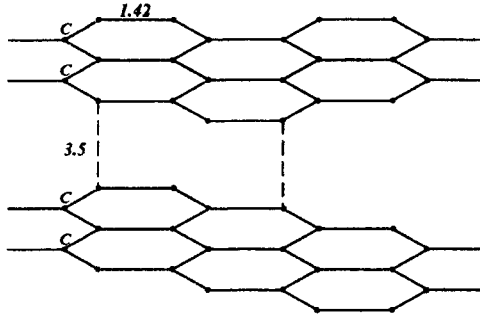
Kristallarda atomlar çox düzgün formada yerləşir. Bir neçə maddələrdə, o cümlədən, qrafitdə qəfəs ayrı-ayrı səthdən ibarətdir. Hər bir səthdə atomlar altıbucaqlının təpələrində yerləşir. Başqa maddələrdə isə atomlar kub formasında yerləşirlər.

Kristallarda həddən artıq çoxlu paralel müstəvilər keçir. Bu müstəvilər bir-birindən eyni məsafədə yerləşirlər.

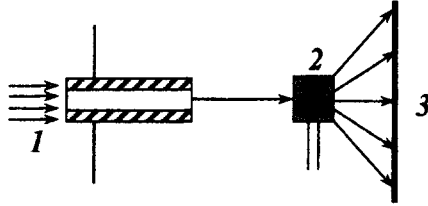
---

<sup>1</sup> pilyonkalar.

Kristalda müstəvilərarası məsafə rentgen şüasının dalğa uzunluğuna bərabərdir. Ona görə də, monokristal rentgen



şüası üçün, difraksiya qəfəsi rolu oynayır və kristal maddələr rentgenoqrafiya ilə tədqiq olunur (şəkil 3.4).

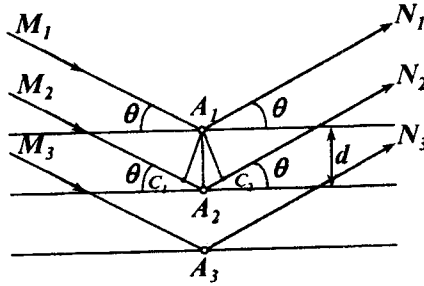


**Şəkil 3.4. Kristalın rentgenoqrafiya üsulu ilə tədqiqinin sxemi.**

Rentgen trubkasından (1) çıxan şüalar diafraqmadan keçərək kristalın (2) üzərinə düşür. Kristal qəfəsin təpələrində olan atom, ion və molekullar şüanı difraksiyaya uğradır və fotoplyonka üzərində nöqtələr şəklində (3) laueqramma alınır. Bu nöqtələr kristal qəfəsin elementlərinin proyeksiyasıdır.

Kristalda olan səthləri üfüqi, bir-birinə paralel xətlər formasında göstərmək olar.

Fərz edək ki, kristalın səthinə  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  istiqamətində rentgen şüası düşür və  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  nöqtələrindən  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  istiqamətində əks olunur (şəkil 3.5).



**Şəkil 3.5. Kristalda rentgen şüasının Breqqə görə əks olunması.**

$M_1A_1N_1$  şüası  $M_2A_2N_2$  şüasından  $C_1A_2 + A_2C_2$  qədər az məsafə keçir, bu məsafə fərqi  $C_1A_2 = C_2A_3 = 2d \sin \theta$  bərabərdir. Bu fərq  $n\lambda$  qiymətinə bərabər olmalıdır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n$ -tam ədəddir,  $d$ -kristalda müstəvilərarası məsafədir. Kristalın müstəvilərində yerləşən atomlar, onun üzərinə düşən rentgen şüasının bir hissəsini əks etdirir, çünki hər bir atom rentgen şüasını səpələyir.

Kristal qəfəsi dövrü olduğu üçün rentgen şüasını istiqamətlənmiş formada səpələyir. Şəkilə əsasən  $\theta$  (teta) buca-

ği altında kristalın daxilinə keçən və kristalın müstəvilərindən əks olunan şüaların keçdiyi məsafənin fərqi, yəni, müstəvilərarası məsafəni ( $d$ ) hesablamaq olur. Bu məsafə kristalın parametri hesab olunur. Sadə hesablamalar göstərir ki, şüanın keçdiyi məsafənin fərqi  $2d\sin\theta$  bərabərdir. Əgər, bu dalğa uzunluğu tam ədəddirsə ( $n\lambda$ ), onda əks olunan şüalar ümumi dalğa cəbhəsi (yəni  $n$  sayda əks olunma) əmələ gətirir ki, buna da Breqq qaydası deyilir. Əgər  $\theta$ -bucağının eyni qiymətində bu qayda ödənmirsə, rentgen şüasının intensivliyi azalır.

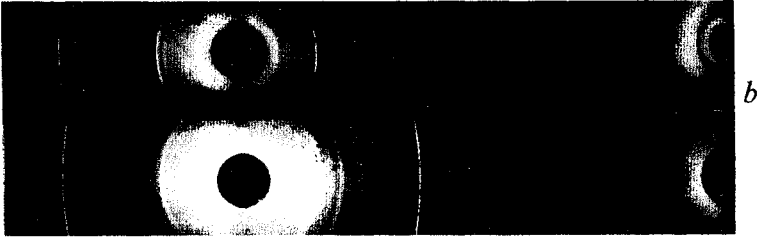
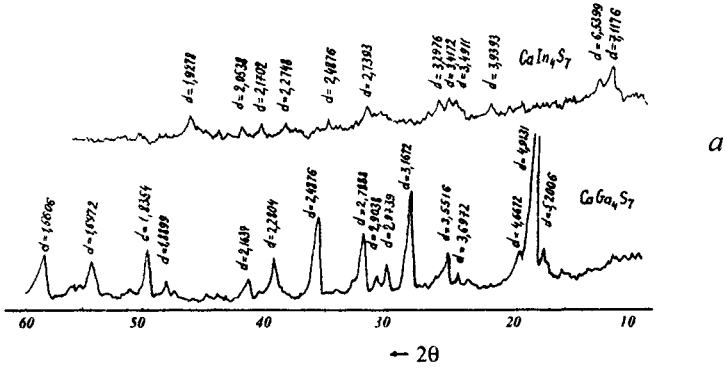
Əgər Breqq qaydası ödənilirsə, təcrübə ilə  $\theta$  təyin edib kristalda atomlararası məsafə ( $d$ ) təyin olunur. Kristalda atomlararası məsafəni təyin etməklə qəfəs parametrləri və ölçüsü təyin olunur.

Kristalın sıxlığını təyin etməklə, elementar qəfəsin kütləsi təyin edilir. Kristalın kimyəvi tərkibini və elementin atom kütləsini bilməklə elementar qəfəsdə atomun sayı təyin olunur. Adətən, qəfəs parametrini monokristalların laueqramına görə təyin edirlər. Bu halda alınan nəticənin dəqiqliyi çox olmur (10-1%). Daha dəqiq nəticəni polikristalın rentgenoqramını ölçməklə almaq olur. Rentgenoqramda ölçülər dəqiq olmalıdır. Rentgen xətlərin Müllər indeksi ( $hkl$ ) düzgün təyin olunmalıdır. Bu üsulla parametrlər daha dəqiq (0,1-0,01%) təyin olunur.

### 3.1.4. Rentgen analizi vasitəsilə toz halında olan maddələrin tədqiqi

Bu üsul poroşkoqramma adlanır. Rentgen şüasının difraksiyası həm fotoqrafik, həm də difraktometr üsulu ilə müstəvilərarası məsafə daha dəqiq təyin olunur və refleksin intensivliyi yüksək olur. Difraktometrə difraksiya avtomatik qeyd olunur. Toz halında olan maddələrin rentgenoqramı müxtəlif intensivliyə malik fotoplyonka üzərində olan xətlərdən və ya diaqram kağızı üzərində olan piklərdən ibarətdir. Bu xətlərin və piklərin vəziyyəti kristalda olan səthlərdən, Breqq əksolma bucağından ( $\theta$ ) asılıdır. Rentgen xətləri individualdır, hər maddənin özünəməxsus rentgen xətləri var. Xətlərin intensivliyi nümunənin hazırlanmasından və rentgenoqramın çəkilməsindən asılı olaraq müxtəlif ola bilər (şəkil 3.6).

Qeyd olunduğu kimi, müxtəlif kimyəvi birləşmələrin rentgenoqramı kartotekada toplanmışdır, əvvəllər həmin kartoteka JC PDS adlanırdı. Hazırda ASTM (materialların yoxlanması üzrə Amerika cəmiyyəti) kartotekası adlanır. Qeyri-üzvi kimya bölməsində hazırda (1984) 3500 birləşmə haqda məlumat var. İlbəil 2000 birləşmə haqda məlumat əlavə olunur. Bütün maddələr rentgenoqramın xarakter xüsusiyyətlərinə görə sistemləşdirilib.



**Şəkil 3.6. Toz halında olan maddənin  
 a) difraktoqramı; b) rentgenoqramı.**

Keçmiş SSRİ məkanında maddələr haqqında uyğun məlumatlar L.İ.Mirkinin və V.İ.Mixiyevin sorğu kitabında verilmişdir. Çox vaxt ştrix diaqramma formasında verilir. Rentgenoqramma maddələrin vəsfi cəhətcə faza tərkibini və təmizliyini müəyyən etmək üçün istifadə olunur. Maddələrin təmizliyini yoxlamaq üçün bu üsul təqribi üsuldur, onun dəqiqliyi 1-5% təşkil edir.

Rentgenoqramma vasitəsilə polikristallarda diametri <2000 Å olan kristalın ölçüsü təyin olunur. Diametri ~20-100 Å arasında olan hissəciklər xətti spektr vermir, ancaq



ümumi fon verir. Bu tip bərk cisimlərə amorf maddələr (məsələn, şüşə) deyilir. Bu maddələr üçün rentgen şüası az miqdarda, aydın olmayan reflekslər verir. Bu cür rentgenoqramdan ancaq kimyəvi rəbitənin uzunluğu haqda və koordinasiya ədədi haqda müəyyən məlumat almaq olar. Bu məlumatlar amorf maddələrin struktur modelini yoxlamaq üçün lazımdır. Bu yanaşma sadə şüşəvari maddələrin, məsələn,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  amorf S və s. öyrənilməsinə tətbiq olunmuşdur. Bu üsul amorf maddələrin quruluşu haqda məlumat almaq üçün əhəmiyyətlidir. Bu üsul mürəkkəb tərkibli şüşəvari maddələr üçün yararlı deyil, baxmayaraq ki, neodim lazer şüşəsi, amorf yarımkeçirici şüşələr, metal şüşələr, ionkeçiriciliyə malik şüşələr və s. vacib sahələr var. Rentgenoqrafik analiz üsulu ilə bərk cisimlərin quruluşunda olan defektlər və sistemsizliklər müəyyən edilir.

Materialların termiki genişlənməsi, məsələn, metallarda adətən dilotometriya üsulu ilə təyin olunur. Polikristal maddələrin termiki genişlənməsini təyin etmək üçün, yüksəktemperaturlu rentgenoqrafiyadan istifadə olunur. Bu üsul ilə elementar qəfəsin parametrlərinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə ölçməklə termiki genişlənmə əmsalını (TGƏ) hesablayırlar. Texnikada metal və ərintilər işlənən sahədə TGƏ böyük əhəmiyyəti var. TGƏ eyni zamanda keramika sahəsində, şüşə keramika sahəsində, izolyator keramika sahəsində praktiki əhəmiyyəti var. Bundan əlavə yüksəktemperaturlu rentgenoqrafiya bərk cisimlərdə baş verən yüksəktemperaturlu faza keçidləri, yüksəktemperatur-

lu polimorf keçidlər haqda məlumat almaq üçün çox əhəmiyyətli bir üsuldur. Elə yüksəktemperaturlu keçidlər var ki, onları kəskin sürətlə soyutmaqla almaq olmur, məsələn,  $\beta$ -kvars.

Bir sıra maddələr var ki, onların yüksəktemperaturlu faza keçidlərini çox tez soyutmaqla ( $700-800^{\circ}\text{C}$  –dən 1 saniyədə  $0^{\circ}\text{C}$  kimi) almaq olur. Məsələn,  $800^{\circ}\text{C}$ -də 100 saat müddətində homogenləşmiş  $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$  buzlu suya salmaqla onu «dondurmaq» olur. Uzun zaman  $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$  homogen formada qalır. Bu üsul ilə  $\alpha, \beta, \gamma, \delta - \text{In}_2\text{Se}_3$  polimorf keçidi alıb, otaq temperaturunda onların xassələri öyrənilmişdir.

$\text{SiO}_2$  iki modifikasiyası məlumdur:  $\alpha\text{-SiO}_2$  və  $\beta\text{-SiO}_2$ .  $\beta\text{-SiO}_2$  soyutduqda tezliklə  $\alpha\text{-SiO}_2$ -yə keçir. Ona görə də  $\beta\text{-SiO}_2$ -ni öyrənmək üçün, ancaq yüksəktemperaturlu rentgenoqrafik üsuldən istifadə etmək lazımdır. Yüksəktemperaturlu rentgenoqrafiyada həm fotoqrafiya və həm də difraktoqrafiya üsulu tətbiq olunur.

Toz halında olan maddələrin rentgenoqramması kristalloqrafiyada tətbiqi xarakter daşıyır və aşağıdakı tətbiq sahəsinə malikdir:

1. Maddələrin identifikasiyası, yəni maddənin həmin maddə olub-olmadığını yoxlamaq;
2. Vəsfli faza analizi – orada başqa maddələrin olub-olmamasını yoxlamaq;

3. Miqdari faza analizi – orada olan kənar maddənin miqdarını təyin etmək;

4. Elementar qəfəsin parametrlərini təyin etmək;

5. Bərk məhlulların əmələ gəlməsinin tədqiqi;

6. Kristalların ölçüsünün təyini;

7. Kristalların deformasiyasının tədqiqi;

8. Termiki genişlənmə əmsalının tədqiqi;

9. Yüksək temperaturda maddənin hal diaqramının öyrənilməsi;

10. Faza keçidlərin təyini;

11. Kristal quruluşun təyini;

12. Bərkfazlı sintezin öyrənilməsi və s.

Rentgenoqrammanı çıxarmaq üçün hazırda ən çox yayılmış cihaz difraktometrdir. Difraktometrə rentgen şüası Heyger saygacı vasitəsilə özüyazan potensiometrə qeydə alınır.

Difraktometrə alınmış difraktoqramma şəkil 3.6a-da verilmişdir. Xətlərin intensivliyi piklərin hündürlüyünə görə təyin olunur. Ən intensiv xətt 100 qəbul edib, qalan xətlərin intensivliyi, ona nisbətən verilir. Hər maddənin özünəməxsus difraktoqramı olur. Müxtəlif maddələrin difraktoqramı iki əlamətinə: müstəvilərəarası məsafə ( $d$ ) və xətlərin intensivliyinə görə bir-birindən fərqlənir. Ən vacib isə müstəvilərəarası məsafədir ( $d$ ). Onları yüksək dəqiqliklə ölçürlər. Müstəvilərəarası məsafə ayrı-ayrı nümunələrdə çox yaxşı təkrar olunur. İntensivlik isə ayrı-ayrı nümunələrdə fərqlənir.

### 3.1.5. Elektron sıxlığının paylanması, atomun ölçüsü və kimyəvi rabitə

Elementar qəfəsdə atomun koordinatlarının təyin edilməsi, kristal quruluşun öyrənilməsinin son nəticəsidir. Alınan nəticələrə əsasən koordinasiya ədədləri və rabitənin uzunluğu haqda məlumatlar alınır. Əgər birləşmənin kristal quruluşu sadədir və düzgün təyin olubsa, atomun koordinatı düzgün təyin olunubsa, kristalda valent elektronların paylanmasını müəyyən etmək olar.

Bü cür tədqiqatlar atomun və ionun ölçüsü haqda və rabitənin növü (ion və kovalent) haqda məlumatlar verir. Hər atoma və ya iona düşən elektronların ümumi sayını müəyyən dəqiqliklə hesablamaq olar. LiF misalında atomların mərkəzini birləşdirən xətt üzrə elektron sıxlığı, demək olar ki, sıfıra bərabər olur. Bu isə LiF birləşməsində rabitənin əsas ion tipli olmasını birbaşa sübut edir.

Rentgenoqrafik üsul ilə eyni zamanda, monokristalların kristal qəfəsində olan defektləri müəyyən edilir. Əgər, monokristal yetişərkən ikiləşmə baş verirsə, onda laueqrammada nöqtə əvəzinə kiçik zolaq (ləkə) alınır. Systemsiz yaranmış nöqtəvi defektləri rentgenoqrafiya üsulu ilə təyin etmək mümkün deyil.

### 3.1.6. Elektronografiya üsulu

Rentgenoqrafiya üsulu ilə kiçikölçülü monokristalları ( $d \leq 0,05$  mm) öyrənmək olmur. Rentgen şüalarının intensiv-

liyi zəif olur, rentgen şüaları zəif difraksiya edir. Bundan əlavə  $d \geq 0,05$  mm ölçüdə monokristal, ərintidən almaq çətinidir, «istənilən» ölçüdə monokristalı ancaq qaz fazada kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya vasitəsilə almaq mümkündür. Belə hallarda monokristalın quruluşunu elektronografiya üsulu ilə tədqiq edirlər. Elektronografiya üsulu elektronun dalğa xassəli olmasına və yüksək yayılma qabiliyyətinə əsaslanıb. Elektronografiya üsulunda kiçikölçülü monokristallardan istifadə olunur. Elektronografiyada elektronların səpilməsi yüksəkdir və reflekslər kəskindir. Elektronografiyanın çatışmayan cəhətlərdən biri müəyyən şəraitdə elektronqrammada əlavə reflekslər alınır ki, bu da difraksiyanı tam aydınlaşdırmağı çətinləşdirir. Elektronografiya kristal qəfəsin növünü və fəza qrupunu təyin etməyə imkan verir. Ölçüləri kiçik olan ( $d < 0.01-0.02$ mm) kristallar üçün o məlumatları ancaq elektronografiya üsulu ilə almaq olar.

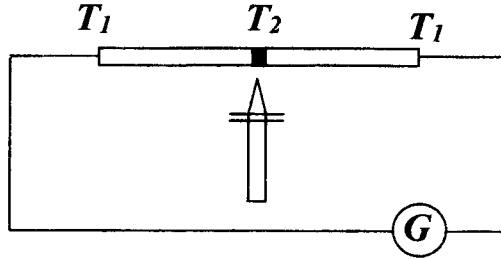
### **3.1.7. Neytronoqrafiya (neytronların difraksiyası)**

Neytronoqrafiyada kifayət qədər intensiv neytron mənbəyi almaq üçün nüvə reaktoru tələb olunur. Başqa tədqiqat üsulları olduğu halda, neytronoqrafiyanı tətbiq etmək məqsədəuyğun deyil. Neytronoqramma xarici görünüş cəhətdən rentgenoqrammaya oxşayır.

## 3.2. Diferensial termiki analiz (DTA)

### 3.2.1. Termoelektrik hərəkət qüvvəsi

Termoelektrik hərəkət qüvvəsi (t.e.h.q.) 1821-ci ildə alman alimi Zeebek tərəfindən kəşf edilmişdir. Bu kəşfin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, əgər, müxtəlif metallardan (Cu, Fe) ibarət zəncir düzəldib və metalların birləşdiyi yeri qızdırsa, zəncirin soyuq uclarında elektrik hərəkət qüvvəsi əmələ gəlir. Zəncirin soyuq uclarına milliampermetr qoşsaq, sistemdə cərəyan (ehq) olduğu müşahidə olunur (şəkil 3.7).



Şəkil 3.7. T.e.h.q. almaq üçün sadə qurğu.

Termoelektrik hərəkət qüvvəsinin qiyməti sistemin isti və soyuq ucların temperatur fərqindən ( $T_2 > T_1$ ) və götürülmüş metalların təbiətindən asılıdır.

$$E = \alpha(T_2 - T_1)$$

Burada  $T_2$  –qızdırılan nöqtənin və  $T_1$  isə soyuq nöqtənin temperaturunu göstərir. Zeebek effektində istilik enerjisi

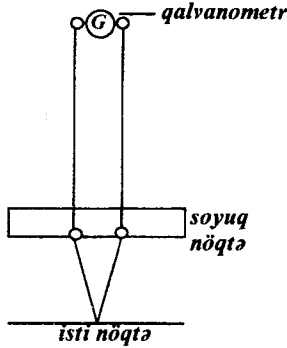
elektrik enerjisinə çevrilir.  $\alpha$  -t.e.h. əmsalıdır.  $\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta t}$ ;  $\Delta V$  potensial fərqi,  $\Delta t$  temperatur fərqi göstərir. Əksər metallar üçün  $\alpha$  miqdarı çox kiçikdir. Məsələn,  $\text{Bi}_\alpha = -68 \text{mkv/dər}$ ;  $\text{Na}_\alpha = 6,5 \text{mkv/dər}$ ;  $\text{Sn}_\alpha = -0,2 \text{mkv/dər}$ ,  $\text{Mg}_\alpha = 0$ ;  $\text{Pb}_\alpha = 0$ ;  $\text{Ag}_\alpha = +2,7 \text{mkv/dər}$  və s. Konstantal ərintisi üçün  $\alpha = -38 \text{mkv/dər}$ , kopel ərintisi üçün  $\alpha = -38,0 \text{mkv/dər}$ , nixrom ərintisi üçün  $\alpha = -18 \text{mkv/dər}$ ; alümel ərintisi üçün  $\alpha = -17 \text{mkv/dər}$  və s. təşkil edir. Əgər metal və ya ərinti elektronkeçiriciliyə malikdirsə, onda,  $\alpha$  mənfi qiymət alır ( $\text{Bi}_\alpha = -68 \text{mk/dər}$ ), əgər, müsbət (deşik) keçiriciliyə malikdirsə,  $\alpha$  müsbət qiymət alır ( $\text{Ag}_\alpha = +2,7 \text{mkv/dər}$ ).

Yarımkeçirici maddələr üçün  $\alpha$  qiyməti yüksək olur:  $\text{Se}_\alpha = 1000 \text{mkv/dər}$ ;  $\text{CuO}_\alpha = 1120 \text{mkv/dər}$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}_\alpha = 1200 \text{mkv/dər}$  və s.

Əksər yarımkeçirici materiallar üçün  $\alpha$  temperaturdan və maddənin kimyəvi tərkibindən asılıdır. Zeebek effektindən istifadə edərək, t.e.h.q. almaq üçün istifadə olunan sadə qurğuya termocüt deyilir.

Termocüt müxtəlif və öz aralarında lehilənmiş iki naqıldən düzəldilmiş sadə termoelektrik cihazdır (şəkil 3.8).

Əgər, müxtəlif materiallardan termocüt düzəldib onun bir ucunu qızdırıb, o biri ucunu soyutduqda cərəyandaşıyıcı (elektron və ya deşik) isti zonadan soyuq zonaya diffuziya edir, digər tərəfdən isə cərəyandaşıyıcı əksinə, soyuq zondan isti zonaya diffuziya edir və dinamik tarazlıq yaranır.



**Şəkil 3.8. Sadə termocüt.**

Nəticədə naqilin bir ucunda (+) yük artıqlığı, o biri ucunda isə (-) yük artıqlığı əmələ gəlir, naqilin ucları arasında potensial fərqi ( $\Delta V$ ) yaranır. Termocütdə ucun biri əsas (isti), o biri uc əlavə (soyuq) tərəf adlanır. Sadə termocütün həssaslığını artırmaq üçün iki sadə termocütün kombinasiyasından düzəldilmiş diferensial termocütdən istifadə olunur (şəkil 3.9).

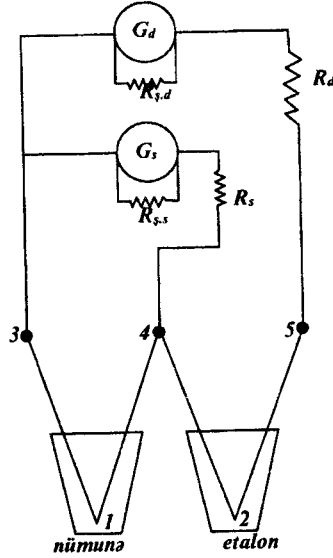
Şəkil 3.10-da diferensial termocütün yığılması və qalvanometrə qoşulması verilmişdir. Şəkildə iki sadə X-A termocüt göstərilmişdir.<sup>1</sup>

Diferensial termocüt hazırlamaq üçün eyni uzunluqda olan iki sadə termocütün eyni ucu (1,2) lehimlənmişdir.

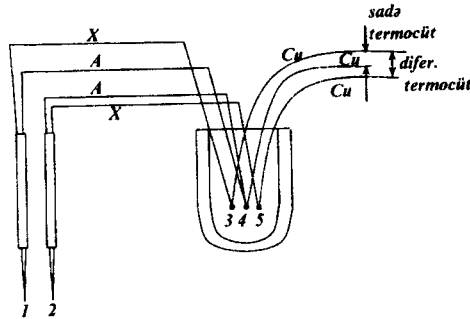
3,4,5 soyuq uca qalvanometrə qoşmaq üçün Cu məftil lehimlənmişdir.

<sup>1</sup> X – xromil ərintisi, A – alümel ərintisi deməkdir.





**Şəkil 3.9. Diferensial termocütün sxemi:  $G_d$  –diferensial termocüt qoşulmuş qalvanometr;  $G_s$  –sadə termocüt qoşulmuş qalvanometr;  $R_{ş,d}$  - diferensial termocütün şuntlanmış müqaviməti;  $R_{ş,s}$  - sadə termocütün şuntlanmış müqaviməti; 1-2 nümünə, etalon, 3,4,5 –termocütün soyuq ucu.**



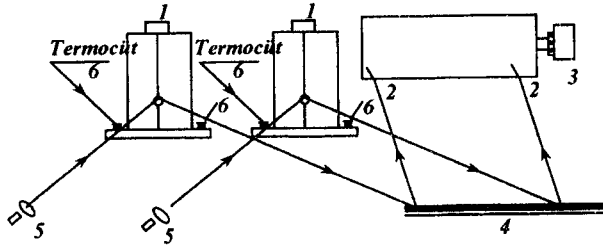
**Şəkil 3.10. Diferensial termocütün yığılması.**

### 3.2.2. Pirometrin işləmə prinsipi

Diferensial termiki analiz (DTA) fiziki-kimyəvi analizin əsas üsullarından biridir. DTA bərk cisimlərin faza keçidlərinin öyrənilməsinə imkan verir. DTA məlum olan termiki analiz üsullarından ən universal və həssas üsuldür. Məlum olan pirometrlər N.S.Kurnakovun təklif etdiyi sxem üzrə işləyir (şəkil 3.11).

*[Termocütün əmələ gətirdiyi t.e.h.q. mis naqil vasitəsilə yüksək həssaslığa malik qalvanometrə (1) verilir. Qalvanometr maqnit sahəsində e.h.q. təsirilə fırlanır. Mənbədən (5) işıq şüası qalvanometrın güzgüsünə düşür, işıq qalvanometr-dən düşür şüanı əks etdirən güzgüyə (4), oradan şüa fokuslaşdır (bir yerə toplanıb) barabanın (2) içərisində olan fotokağızın üzərinə düşür. barabanın alt hissəsində şüa düşmək üçün kəşik var. Fotokağız barabanın içərisində və üzərində bərkidilib, və motor (3) vasitəsilə lazımi sürətlə fırladılır. Qalvanometr-də olan güzgü qalvanometrə verilən t.e.h.q.-nə uyğun fırlanır. Termocütün verdiyi t.e.h.q. tədqiq olunan nümunənin qızmasına uyğun olaraq artır və buna əsasən qalvanometrın güzgüsü də fırlanır, əks olunan işıq şüası güzgünün (4) səthinə düşür.*

*Güzdən əks olunan işıq şüası fırlanan barabanın içərisində olan fotokağızın üzərinə düşür. Nəticədə fotokağızın üzərində temperatur –vaxt koordinatında ayrılır alınır. Həssaslığı artırmaq məqsədilə diferensial termocütdən istifadə olunur (şəkil 3.9). Burada termocütün biri tədqiq olunan maddənin, o birisi isə etalonun temperaturunu ölçür.*



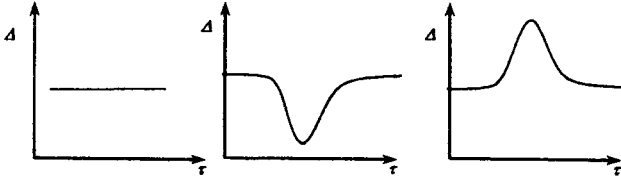
**Şəkil 3.11. Pirometrin prinsiplial sxemi:**

**1 –güzgüli qalvanometr, 2 –içərisində fotokağız olan baraban, 3 –motor, 4 –şüanı əks etdirən güzgü, 5 –ışığılandırıcı, 6 –termocütlər.**

Etalon elə seçilməlidir ki, işçi temperatur intervalında heç bir faza keçidinə məruz qalmamalıdır. Nümunənin və etalonun qızması eyni şəraitdə aparılır. Belə şəraitdə hər iki termocütdə əmələ gələn t.e.h.q. qiymətə eyni, istiqamətə əks olur və əmələ gələn e.h.q. cəmi sifra bərabər olur, diferensial termocütün yazısı fotokağız üzərində vaxtı göstərən xəttə paralel olur.

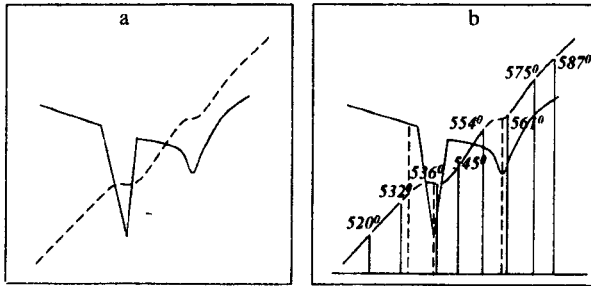
Əgər tədqiq olunan nümunədə faza keçidi baş verirsə (istilik çıxır və ya udulur), onda, etalon və nümunənin temperaturu fərqlənir, uyğun olaraq termocütlərin (sadə və diferensial) e.h.q. qiyməti dəyişir, bu isə fotokağız üzərində əks olunur (şəkil 3.12).

Praktiki olaraq proses qurtarandan sonra fotokağız qararıqlı otaqda aşkarlanır və termoqramma «oxunulur», aydınlaşdırılır, qaydaya salınıb başa çatdırılır (şəkil 3.13).]



**Şəkil 3.12. Diferensial yazının növləri. a –effekt baş vermir, b –endotermik effekt baş verir, c –ekzotermik effekt baş verir.**

N.S.Kurnakov pirometrinin ilk variantı 1904-1927-ci illərdə istifadə olunmuş, sonralar müntəzəm olaraq təkmilləşdirilərək FPK-52; FPK-57; FPK-60; NTR-60; NTR-69 markası ilə hazırlanmışdır. Kurnakov pirometrinin işləmə imkanı  $20^{\circ}$ - $1400^{\circ}\text{C}$  arasında olub və ən çox işlədilən XA (xromil-alümel), Pt-Pt/Rh (platin-platino rodium) termocütləridir.



**Şəkil 3.13. In-Sb diaqramından nümunə: a) termoqramma; b) termoqrammanın oxunması aşkarlanmış və qurudulmuş fotokağızın üzərində müəyyən qeydlər aparılır.**

1957-ci ildə N.A.Nedumov tərəfindən təkmilləşdirilmiş pirometr 20-2500°C arasında işləmə imkanına malikdir, pirometr qısa formada VDTA adlanır.<sup>1</sup> Qızdırıcı kimi inert qaz mühitində volframdan istifadə olunur. Termocüt kimi volfram-volfram reniumdan (26%Re) istifadə olunur.

Temperatur əyrisi potensiometr vasitəsilə də yazılır. Hal-hazırda respublikada FPK-60; NTR-64 VTDA markalı cihazdan və Macarıstan istehsalı olan derivatoqrafdan (TQA) istifadə olunur.

İsveçrə firması «Mettler»-in istehsal etdiyi cihaz daha universaldır. 25-1600°C temperatur intervalında işləyir. Temperatur potensiometr vasitəsilə qeyd olunur. Termoqravimetrik analiz (TQA), diferensial-termiki analiz (DTA), eyni zamanda diferensial termoqrafiya əyrisini, temperatur və vakuum əyrisini yazır.

Hal-hazırda termiki analizin bir neçə növləri mövcuddur. Diferensial termiki analiz (DTA), termoqravimetrik analiz (TQA), diferensial skanirləşmə kolorimetriya (DSK) üsulu və s. TQA vasitəsilə maddə kütləsinin temperaturdan və vaxtdan asılı olaraq azalmasını təyin edirlər. DSK üsulu mahiyyətə DTA üsulundan az fərqlənir. DSK üsulunda istifadə olunan cihazlar miqdarı cəhətdən maddənin entalpiya dəyişikliyinə vaxtın və temperaturun funksiyası kimi təyin edir.

---

<sup>1</sup> Высокотемпературный дифференциальный термический анализатор (ВДТА).

### 3.3.1. Mikroskopiya üsulu

Mikroskopik analiz üsulu bərk cisimlərin tədqiqində ən sadə vizual və əyani üsuldür. Adi gözlə eyni görünən, bir-birindən fərqlənməyən ağ rəngli NaCl və SiO<sub>2</sub> tozu mikroskop altında tamamilə başqa cür görünür, müxtəlif morfolojiyada kristallaşdığı məlum olur.

Bərk cisimlərin tədqiqində iki tip mikroskopdan – optiki və elektron mikroskopundan istifadə olunur. Optiki mikroskoplar vasitəsilə ölçüsü bir neçə mikrometr ( $1\text{mkm}=100\text{\AA}=10^{-3}\text{mm}$ ) olan hissəcikləri görmək olur. Bundan kiçik hissəciyi tədqiq etmək üçün elektron mikroskopundan istifadə olunur. Elektron mikroskopu vasitəsilə diametri bir neçə anqstrom olan hissəcikləri ayırd etmək olur.

Mikroskop altında olan mənzərəni əks edən (ışıq şüası və ya elektron seli səthdən əks olunur) və keçən (ışıq şüası və ya elektron seli nümunənin içərisindən keçir) işıqda izləmək üçün iki cihazdan istifadə olunur.

Optiki mikroskopun iki növü məlumdur: keçici işıqda işləyən polyarizasion (və ya petroqrafik) mikroskop və əks olan işıqda işləyən metalloqrafik mikroskop. Bu mikroskoplar minerologiya, metallurgiya, keramik materialların öyrənilməsində geniş işlədilir.

Polyarizasion mikroskopda toz halında olan ( $d=10-100\text{ mkm}$ ) hissəciklər tədqiq olunur. Bu ölçüdə olan maddələr adətən şəffaf olurlar. Kütlə formasında işığı keçirmirlər, ona görə də, maddəni sındırma əmsalı həmin maddənin sındırma əmsalına yaxın olan mayenin içərisinə salırlar.

Metalloqrafik mikroskopun konstruksiyası petroqrafik mikroskopun konstruksiyası ilə eynidir. Metalloqrafik mikroskopun vasitəsilə şəffaf olmayan – metalları, mineraları, keramikanı tədqiq edirlər.

Mikroskopik üsulla bərk cisimlərdə olan fazaların tərkibi, ayrı-ayrı hissəciklərin ölçüsü, yayılması tədqiq olunur.

Kristal maddələri onların optiki xassələrinə (optiki oxuna, sındırma əmsalına) görə təyin edirlər. Bu cür təyin etmə minerologiyada geniş tətbiq olunur. Yeni birləşmə sintez etdikdə və ya hal diaqramı qurduqda (hansı ki, maddənin tərkibi məlumdur) mikroskopiya üsulu effektiv üsul hesab olunur. Əgər, kristalın xarici görünüşü və mümkün olan fazaların optiki xassəsi məlum isə onda mikroskopik üsul ilə az bir vaxt ərzində analizi aparmaq olur. Çox asanlıqla maddənin təmizliyini yoxlamaq olur. Əgər, qarışıqın optiki xassəsi əsas kütlənin optiki xassəsindən fərqli isə və qarışıq ayrıca faza formasında isə onu daha asan təyin etmək olur. Məsələn, şüşə sənayesində şüşənin keyfiyyətini və homogenliyini polyarizasion mikroskopun vasitəsilə az vaxt sərf etməklə təyin edirlər.

Monokristalların keyfiyyətini yoxlamaq üçün, həmçinin, polyarizasion mikroskopdan istifadə olunur. Monokristal yetişdirərkən, adətən, onun daxilində xətti defekt (dislokasiya) əmələ gəlir ki, onu da təyin etmək üçün polyarizasion mikroskopdan istifadə olunur.

### 3.3.2. Elektron mikroskopiya

Elektron mikroskopiyanın imkanları olduqca genişdir. Elektron mikroskopiya maddənin daxili quruluşunu öyrənməyə imkan verir. Kristal qəfəsin əksini birbaşa göstərir. Ölçüsü atom ölçüsü boyda olan sahədən məlumat verir. Elektron mikroskopun həlledici qabiliyyəti  $\sim 2 \text{ \AA}$  təşkil edir, bu təqribən ona bərabərdir ki, ayrı-ayrı atomu «görmək» olur, ancaq bu o demək deyil ki, rentgen struktur analizə ehtiyac qalmır. Hal-hazırda həm keçici və həm də əksedeci elektron mikroskopdan istifadə olunur. Keçici elektron mikroskopiya nümunənin ölçüsü  $\sim 2000 \text{ \AA}$ -dən çox olmamalıdır. Bu o deməkdir ki, elektron aktiv formada nümunə ilə qarşılıqlı təsirdə olur və maddə tərəfindən udulur. Tədqiqat üçün belə nümunələrin (nazik layların) hazırlanması çox əmək tələb edir. Məsələn, keramikadan o ölçüdə nümunə hazırlamaq olduqca çətindir, digər tərəfdən, nümunə elektronla atəşə tutulduqda onun kristal quruluşu dəyişə bilər.

Bu çətinlikdən çıxmaq üçün yüksəkənginlikli elektron mikroskopundan istifadə olunur. Bu halda qalın nümunə götürülür və elektron seli bu layı keçə bilər. İkinci variant nümunəni narın toz halına salmaqdır.

Əks olan elektronun mikroskopiya nümunə hazırlanma çətinliyi yoxdur. Bu halda sublimasiya üsulu ilə nazik nümunə layı alırlar. Hazırda, elektron mikroskopiya üsulu ilə ölçüsü  $10^{-2}-10^2 \text{ mkm}$  olan sahədə tədqiqat aparmaq olur.



Hazırda elektron mikroskopiya vasitəsilə kimyəvi analizlər aparılır. Elektron mikroanalizator, elektronlu zond, analitik elektron mikroskop və s. kimi cihazlardan istifadə olunur.

Elektron mikroskopiyası vasitəsilə kristal quruluşda olan defektləri, dislokasiyaları, fazalararası sərhədi, kristal qəfəsdə atomların paylanmasını, kristalda olan vakansiyaların (boşluqlar) və s. haqda məlumatlar almaq olur. Bundan başqa kristal aqreqat ərintilər (şüşə, metal, polad) kristallaşanda yeni fazalar əmələ gəlir, məsələn, polad bərkiyərkən yeni faza – sementin ( $Fe_3C$ ) əmələ gəlir. Bu fazaların miqdarı elektron mikroskopiya üsulu ilə təyin olunur.

### 3.3.3. Spektroskopiya üsulu

Spektroskopiya üsulunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, müəyyən şəraitdə maddələr müxtəlif növ enerji udur və ya şüalandırır. Bu enerji adətən elektromaqnit dalğalarından ibarətdir. Şüalanma enerjisi udulan və buraxılan şüanın tezliyindən ( $\nu$  və ya  $1/\lambda$ ) asılıdır.

$$E = h\nu = hc\lambda^{-1}$$

$h=6,6 \cdot 10^{-34}C/san$ –Plank sabitidir;  $c=3 \cdot 10^{10} cm/san$  işıq sürəti;  $\nu$  –şüalanma tezliyi;  $\lambda$  -dalğa uzunluğu (cm-lə);  $E$  –enerji (Coul ilə).

Elektromaqnit dalğaları geniş sahədə tezliyi ( $\nu$ ), dalğa uzunluğunu ( $\lambda$ ) və uyğun olaraq enerjini əhatə edir. Şüa-

lanmanın aşağı tezliyində enerji dəyişikliyi az olur ( $<1\text{C/mol}$ ), şüalanmanın yüksək tezliyində və dalğa uzunluğunun kiçik qiymətində atom və molekul səviyyəsində enerji artır. Məsələn, İQ (infraqırmızı) şüalanmada enerji udulanda və ayrılanda molekularda və ya bərk cisimlərdə atomun rəqs amplitudası dəyişir. Şüalanma tezliyinin yüksək qiymətində atomun daxilində elektron bir energetik səviyyədən başqa energetik səviyyəyə keçir. Görünən işıqla və ya ultrabənövşəyi şüa ilə maddə şüalandırıldıqda xarici valent elektronları yerini dəyişir. İlk vaxtlar spektral üsul ilə molekulyar birləşmələri, xüsusilə qazları və mayeləri tədqiq edirdilər, hal-hazırda spektroskopiya üsulu bərk cisimlərin fizikasında və kimyasında geniş tətbiq olunur. Spektroskopiya üsulunun məlumatları rentgen analizinin nəticələrini tamamlayır. Spektroskopiya əsas etibarilə bərk cisimlərdə kimyəvi rəbitəni və koordinasiya ədədini öyrənir. Spektroskopiya üsulu eyni zamanda amorf maddələrin – şüşələrin tədqiqində də işlədilir. Bərk cisimlərin İQ-spektri çox saylı xətlərdən ibarətdir. Mürəkkəb görünüşə malikdir.

İnfraqırmızı spektroskopiya birinci növbədə molekulyar birləşmələrə tətbiq olunaraq orada olan funksional qrupları təyin edirlər. Qeyri-molekulyar birləşmələrdə İQ spektroskopiya vasitəsilə hidrosil qrupu, tərkibdə olan bağlı su molekulun ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), okso anionları (karbonatların, nitratların, sulfatların) təyin etmək üçün tətbiq olunur.

Xarici orbitalda elektronun bir orbitaldan başqa orbitala keçməsi üçün  $10^2-10^3$  kC/mol enerji dəyişikliyi baş verir. Bu isə  $10^4-10^5$   $\text{cm}^{-1}$  dalğa uzunluğuna uyğun gəlir. Bu enerji İQ sahənin görünən və UB sahənin yaxınlığına uyğun gəlir. Ona görə də, belə elektron keçidləri rəngin dəyişməsi ilə müşayiət olunur.

## IV FƏSİL

**BƏRK CİSİMLƏRİN FİZİKİ VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ  
XASSƏLƏRİ****4.1. Fiziki-kimyəvi xassələrin rəbitənin növündən asılılığı**

Bərk cisimlərin bir çox xassələri, o cümlədən, termiki, mexaniki, elektrik xassələri nəzərə çarpacaq dərəcədə kimyəvi rəbitənin növündən asılıdır. Məsələn, metalların elektrik və istilikkeçiriciliyinin metal rəbitəsindən asılı olması. Çox vaxt maddənin fiziki xassəsinə görə maddənin rəbitə növünü müəyyən edirlər. Maddənin möhkəmliyinə görə onun mexaniki və termiki xassəsi haqda əvvəlcədən fikir söyləmək mümkündür. Məlumdur ki, maddə nə qədər davamlı olsa, onun mexaniki və termiki xassəsi də o qədər yüksək olmalıdır. Ona görə də, bir neçə mexaniki və termiki xassə paralel müqayisə olunur.

Bərk cisimlərdə fiziki xassəni iki qrupa bölmək olar: quruluşa görə həssas olan və quruluşa görə həssas olmayan fiziki xassə. Quruluşa görə həssas olan bərk cisimlərin xassəsi atom quruluşundan asılıdır. İkinci qrup bərk cisimlərin mexaniki və fiziki xassəsi (məsələn, elektrik və optiki) elektron quruluşundan və kimyəvi rəbitənin növündən asılıdır.

Metallarda elektrikkeçiriciliyi sərbəst elektronlarla bağlı olduğu üçün, metal həm bərk halda və həm də ərinti (maye) halda cərəyanı keçirir.

Bir çox ion quruluşlu bərk cisimlər, məsələn, qələvi metalların duzları polyar həlledicidə ( $H_2O$ ) ionlara dissosiasiya edir, bəziləri ( $AgI$ ) suda dissosiasiya etmir. Çünki suyun dielektrik sabiti  $AgI$  rəbitə enerjisini qırmağa kifayət etmir.

#### 4.2. Bərk cisimlərin elektrikkeçiriciliyi

Metallarda elektronlar işıq sürətinə bərabər sürətlə hərəkət edir. Xaricdən böyük potensial maneə olduğu üçün elektron kənara çıxma bilmir. Metallarda sərbəst elektronlar olduğu üçün metallar spesifik xüsusiyyətlərə: elektrik, istilikkeçiriciliyinə, elastikliyə, metal parlaqlığına malikdir.

Metallara şüa enerjisi verilərsə, bu enerji potensial maneəni dəf edir, elektron metaldan qopur və fotoelektrik effekti yaranır. Fotoeffekt hadisəsi homopolyar birləşmələrdə də – ( $SiC$ ,  $CdS$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $PbS$ ,  $PbSe$  və s.) baş verir. Kristal şüalandırıldıqda molekulyar orbitallardan elektron qopur və kristalın daxilində qalır. Ona görə də, kristal, metalkeçiriciliyə malik olur. Buna daxili fotoelektrik effekti deyilir. Normal şəraitdə, yəni şüalandırılmamış, homopolyar kristallar nə kristal halında, nə də ərinti halında (maye halda) elektriki keçirmir. İon kristallarda da daxili fotoeffekt hadisəsi özünü göstərir. Homopolyar kristallarda olduğu kimi, ion kristallar da şüalandırılmasa, elektrik cərəyanı keçirmir, ancaq ion kristallar homopolyar kristallardan fərqli olaraq ərimiş halda ionlar vasitəsilə elektrik cərəyanını keçirir.

### 4.3. Metallarm elektrikkeçiriciliyi

Qeyd olunduğu kimi, elektrikkeçiriciliyinə görə yarımkeçirici bərk cisimlər metallardan kəskin fərqlənir. Metallarda temperatur artdıqda elektrikkeçiriciliyi azalır, amma yarımkeçiricilərdə temperatur artdıqca, elektrikkeçiriciliyi artır. Metallarda elektrikkeçiriciliyi metal rabitəsi ilə izah olunur. Metallarda kristal qəfəsin düyünlərində «+» yüklü ionlar yerləşir. Elektron itirmiş atom iona çevrilir, elektronlar isə elektron qazı formasında sərbəst «+» yüklü ionlar arasında hərəkət edir. Metallarda valent elektronları bütün kristalı əhatə edir. Hal-hazırda metalların bütün xassəsi onun valent elektronları ilə əlaqələndirilir.

Metallarda elektrikkeçiriciliyi valent elektronları hesabına baş verir və metallarda xüsusi elektrikkeçiriciliyi (1) tənliyi vasitəsilə hesablanır.

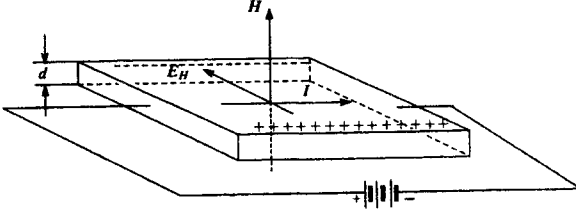
$$\sigma = enu \quad (1)$$

Elektrikkeçiriciliyi ( $\sigma$ )  $\text{om}^{-1}\text{cm}^{-1}$  vahidləri ilə ölçülür. Burada  $n$ –yük daşıyıcının qatılığı  $\text{cm}^{-3}$  həcmdə,  $u$ –yükdaşıyıcının yüyürlüyü,  $\text{cm}^2/\text{san}$ ,  $e$ –elektronun yükü ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Kl).

Yükdaşıyıcının qatılığını ( $n$ ) və yüyürlüyünü ( $u$ ) (1) tənliyindən tapmaq mümkün deyil, çünki hər ikisi qeyri-məlumdur. Ona görə də Xoll effektindən istifadə olunur.

Xoll effektinin mənası ondan ibarətdir ki, paralelepiped formasında olan nümunə gərginliyi  $H$  olan maqnit sahəsinə yerləşdirilib və ondan gərginliyi  $I$  olan elektrik cərəyanı buraxılır, maqnit və elektrik cərəyanı sahəsinə per-

pendikulyar elektrik hərəkət qüvvəsi (e.h.q.) yaranır ki, buna Xoll effekti deyilir və  $E_H$  ilə işarə olunur (şəkil 4.1).



Şəkil 4.1. Xoll e.h.q. yaranması.

Güclü maqnit sahəsində Xoll effekti ( $E_H$ ) maqnit sahəsinin gərginliyi və elektrik enerjisinin qiymətinin hasili ilə düz mütənasibdir:

$$E_H = R_H \frac{I \cdot H}{d} \quad (2)$$

Burada  $R_H$ —mütənasiblik əmsalı və ya Xoll sabitidir,  $d$ —nümunənin qalınlığı,  $I$ —elektrik cərəyanı,  $H$ —maqnit sahəsi.

$$R_H = \frac{1}{en} \text{ cm}^3/\text{kulon}, \quad (3)$$

$$en = \frac{1}{R_H}.$$

(1) və (3) tənliyindən

$$\sigma = enu = \frac{1}{R_H} u,$$

$$\sigma R_H = u. \quad (4)$$

alınır.

Beləliklə, təcrübə ilə  $\sigma$ -nı ölçüb və Xoll sabitinin ( $R_H$ ) köməyi ilə  $u$  və  $n$  hesablamaq olar.

Beləliklə, metallarda cərəyan daşıyıcısı hesablama ilə müəyyən olmuşdur ki,  $n=10^{22}$ - $10^{23}$ cm<sup>-3</sup> arasında dəyişir. Deməli, 1 cm<sup>3</sup>-də nə qədər ion varsa, o qədər də elektron var. Yükdaşıyıcının yüyrüklüyü 10-1000 cm<sup>2</sup>/san arasında dəyişir.

Metallarda temperaturun artması elektronun sürətinə təsir etmir. Buna cırlaşma deyilir və temperatur artdıqca metallarda elektrik keçiriciliyi azalır.

Temperatur artıqca metallar da kristal qəfəsin düyünlərində ionların rəqsi hərəkəti artır. İonların rəqsi hərəkətinin artması elektronları səpələyir, elektronun yüyrüklüyü ( $u$ ) azalır, yükdaşıyıcının qatılığı praktiki olaraq dəyişmir.

Metallarda mütləq sıfır temperaturda (273<sup>0</sup>K) elektron qatılığı yüksək olduğu üçün ( $10^{22}$ - $10^{23}$  cm<sup>-3</sup>) onlarda heç bir müqavimət olmur – ifrat keçirici olurlar.

Ən yüksək elektrikkeçiriciliyə malik gümüş metalıdır. Metalların elektrikkeçiriciliyi aşağıdakı sıra üzrə dəyişir: Ag, Cu, Au, Cr, Al, Mg, Na, Ir, W, Re, Rh, Zr.

Metallardan – Hg, Ga, In, Tl, Ti, Sn, Pb mütləq temperaturda ifrat keçirici olurlar.

#### 4.4. Yarımkəçirici bərk cisimlərin elektrikkeçiriciliyi

Yarımkəçirici bərk cisimlərin elektrikkeçiriciliyi

$$\sigma = enu \quad (1)$$

(1) tənliyi ilə təyin olunur.



Yarımkəçirici bərk cisimlərin elektrikkeçiriciliyinin temperaturdan asılılığı (2) tənliyi ilə təyin olunur

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (2)$$

(2) tənliyinin loqarifmasını alsaq,

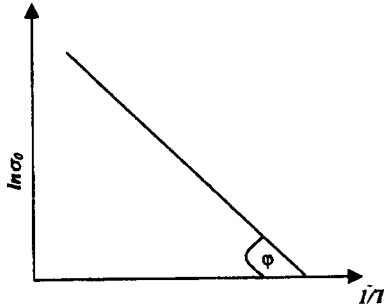
$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E}{2k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3)$$

(3) tənliyi düz xətt tənliyidir.

$\sigma = \sigma_0$  olduğu halda düz xəttin bucaq əmsalı

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta E}{2k}; \quad \Delta E_0 = 2k \operatorname{tg} \varphi. \quad (4)$$

$\Delta E_0$  termiki qadağan olunmuş zonanın enidir (şəkil 4.2).



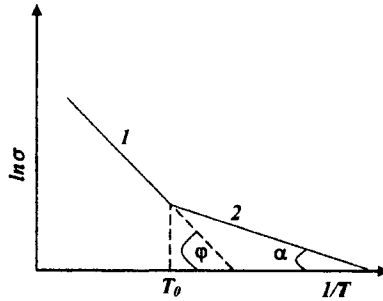
**Şəkil 4.2. Yarımkəçiricilərin elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı.**

Yarımkəçiricilərin tərkibində aşqar olmadıqda, keçiricilik elektronların ( $n$ ) və deşiklərin ( $p$ ) vasitəsilə baş verir ki, buna da xüsusi keçiricilik deyilir.

Yarımkəçiricinin tərkibində aşqar olduqda, keçiricilik

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} + \sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}. \quad (5)$$

(5) tənliyi ilə təyin olunur. Burada  $\sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}$  – xüsusi keçiriciliyi,  $\sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}$  – aşqar keçiriciliyini,  $\Delta E_0$  – xüsusi keçiriciliyin qadağan olunmuş zonanın enini,  $\Delta E_1$  – aşqar keçiriciliyin qadağan olunmuş zonasının enini göstərir. (5) tənliyi iki kəşifən düz xətt tənliyidir (şəkil 4.3).



**Şəkil 4.3. Yarımkəçiricilərin keçiriciliyinin temperatur asılılığı: 1 – xüsusi keçiricilik, 2 – aşqar keçiricilik.**

$\Delta E_0 \gg \Delta E_1$ .  $T_0$  – xüsusi keçiriciliyin temperatur başlanğıcını göstərir. Düz xətlərin əmələ gətirdiyi  $\varphi$  və  $\alpha$  bucaqlarına görə  $\Delta E_0$  və  $\Delta E_1$  təyin olunur, termiki qadağan olunmuş zonanın eni adlanır.

#### 4.5. Bərk cisimlərin optiki xassəsi

İon kristalların optiki xassəsi – şüanı udması və buraxması kristal halında və məhlulda bir-birinə çox yaxındır.

Homopolyar birləşmələrdə şüasındırma əmsalı yüksək olur (ZnS, almaz, SiC, qatran) və parlaqlığa malik olurlar.

Homopolyar birləşmələrdə məhlulda və kristal halında atomda elektronun paylanması fərqlənir. Ona görə də homopolyar birləşmələrdə optiki xassə, yəni şüanı udma xassəsi maye və kristal haldan fərqlənir.

Molekulyar birləşmələrdə (üzvi birləşmələrdə) maye, bərk və qaz halında onların optiki xassəsi təqribən eynidir. Van-der-Vaals rabitəyə malik olan maddələr adətən parlaq və çox halda rəngsiz olurlar. Əgər kristal uzun və ya müstəvi molekulardan ibarətdirsə, optiki xassə anizotrop xassəyə malik olur. İon kristalları şüalandırdıqda ionların elektron buludu deformasiyaya uğrayır, yəni, ion polyarlaşır.

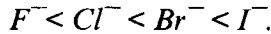
İonların polyarlaşmasına bir neçə amillər –ionun yükü, ionun radiusu, atomun elektron konfigurasiyası təsir edir. Atom müsbət yüklü iona çevrildikdə, onun radiusu kiçilir. Məsələn,  $r_K=2,36\text{Å}$  olduğu halda,  $r_{K^+}=1,33\text{Å}$  bərabər olur.

Mənfi yüklü ion əmələ gəldikdə isə onun radiusu böyüyür.  $r_{Cl}=0,99\text{Å}$ , olduğu halda  $r_{Cl^-}=1,81\text{Å}$  bərabərdir.

Dövrü sistemdə kationların ion radiusu artdıqca ( $r_{Li^+}=0,68 \rightarrow r_{Cs^+}=1,65\text{Å}$ ), nüvə ilə elektron buludunun əlaqəsi zəifləyir, elektron buludu deformasiya olunur və nəticədə ionun polyarlığı artır.



Eyni zamanda qruplar üzrə mənfi yüklü anionlarda da ion radiusu böyüdükcə ( $r_{F^-}=1,33 \rightarrow r_{I^-}=2,2 \text{ \AA}$ ) nüvə ilə elektron buludu arasında əlaqə zəifləyir və ionun polyarlaşması artır:



Yod ionu flüor ionuna nisbətən asan polyarlaşır.

Dövrələr üzrə ionun «-» yükü azaldıqca:  $N^{-3} - O^{-2} - F^{-}$  ( $r_{N^{-3}}=1.48 \text{ \AA}$ ;  $r_{O^{-2}}=1.36 \text{ \AA}$ ;  $r_{F^{-}}=1.33 \text{ \AA}$ ) və «+» yük artıqca,  $Na^+ > Mg^{2+} < Al^{3+} < Si^{4+}$  ( $r_{Na^+}=0.98 \text{ \AA} - r_{Si^{4+}}=0,39 \text{ \AA}$ ) onlar çətin deformasiya olur və çətin polyarlaşır.

İonların polyarlaşması birləşmənin kimyəvi xassəsinə – həll olmasına, rənginin dəyişməsinə təsir edir.

Kristal maddələrdə ionlar bir neçə əks işarəli ionlarla əhatə olunub koordinasiya yaradır. Məsələn, NaCl kristalında hər bir ion əks işarəli 6 ionla, CsCl kristalında hər bir ion 8 əks işarəli ionla koordinasiya yaradıb, elementar qəfəs əmələ gətirir.

Kristal maddələrdə əks yüklü ionların əmələ gətirdiyi induksion dipol momenti bir-birini kompensasiya edir və ona görə də, NaCl kristal aqreqat halında dipol momenti yaranmır.

Qeyri-üzvi duzların həll olması polyarlaşma ilə asan izah olunur.  $BaCl_2$  ( $r_{Ba^{2+}}=1,38 \text{ \AA}$ ) və  $HgCl_2$  ( $r_{Hg^{2+}}=1,12 \text{ \AA}$ ) suda dissosiasiya etməsi müxtəlifdir.  $BaCl_2$  suda tam disso-

siasiya etdiyi halda,  $\text{HgCl}_2$  praktiki dissosiasiya etmir.  $\text{HgCl}_2$  molekulunda  $\text{Hg}^{2+}$  ionu güclü polyarizasiyaedicidir və həm də ion radiusu kiçikdir. Bu iki faktorun təsiri nəticəsində  $\text{Cl}^-$  ionu güclü polyarlaşır,  $d_{\text{Hg-Cl}}$  rəbitəsi kiçilir, rəbitə enerjisi artır və nəhayət,  $\text{HgCl}_2$  dissosiasiyası çətinləşir.  $\text{BaCl}_2$  molekulunda  $\text{Cl}^-$  ionu zəif polyarlaşır, rəbitənin uzunluğu kiçilmir, rəbitə enerjisi artmır və ona görə də,  $\text{BaCl}_2$  tam dissosiasiya edir. Qeyd olunduğu kimi, 18 elektronlu  $\text{Ag}^+$  və  $\text{Hg}^{2+}$  ionları qüvvətli polyarlaşdırıcıdır və eyni zamanda məlumdur ki, halogenlərdən  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  istiqamətində ionların polyarlaşması artır. Uyğun olaraq  $\text{AgF}-\text{AgCl}-\text{AgBr}-\text{AgI}$  və  $\text{HgF}_2-\text{HgCl}_2-\text{HgBr}_2-\text{HgI}_2$  istiqamətində duzların polyarlığı artır və həll olması getdikcə azalır. Həqiqətən  $\text{AgF}$  və  $\text{HgF}_2$  suda həll olan duzlardır, amma xloridləri, bromidləri və yodidləri həll olan duz deyil. Xloridlərin, bromidlərin və yodidlərin polyarlığı soldan sağa getdikcə artır və ona görə də onların həll olması da soldan sağa getdikcə azalır.  $\text{AgI}$  ən pis həll olan duz hesab olunur ( $\sim 10^{-7}$  q·ion/l).

Elektron buludunun deformasiyası birləşmənin optiki xassəsinə təsir edir. Maddəyə işıq şüası təsir etdikdə onun xarici elektron buludu deformasiya olur. Elektron buludu nüvə ilə zəif əlaqə yaradırsa, ion radiusu böyük isə onda elektron buludu az enerji ilə asan deformasiya olur, əgər, elektron buludunun nüvə ilə əlaqəsi güclüdirsə, onda onun deformasiyası çətinləşir və çox enerji tələb olunur. Atom

asan polyarlaşırsa, onun elektron buludunu deformasiya olunması üçün görünən işığın enerjisi kifayətdir.

Məlum olduğu kimi, Günəş işığının dalğa uzunluğu  $\lambda=7000-4000 \text{ \AA}$  olan müxtəlif rəngli şüaların qarışığından ibarətdir. Günəş şüası şüşə prizmadan keçirilərsə, onda müxtəlif rəngli dalğa uzunluğuna malik müxtəlif spektrlər alınar:

qırmızı	$\lambda=7000-6200 \text{ \AA}$
narıncı	$\lambda=6200-5900 \text{ \AA}$
sarı	$\lambda=5900-5600 \text{ \AA}$
yaşıl	$\lambda=5600-5100 \text{ \AA}$
mavi	$\lambda=5100-4800 \text{ \AA}$
göy	$\lambda=4800-4500 \text{ \AA}$
bənövşə	$\lambda=4500-4000 \text{ \AA}$

Ultrabənövşəyi ( $\lambda < 4000 \text{ \AA}$ ) və infraqırmızı ( $\lambda > 7000 \text{ \AA}$ ) şüalar adi gözlə görünmür. Hər bir şüa müəyyən dalğa uzunluğuna və tezliyə malikdir. Dalğa uzunluğu ilə tezlik bir-birilə tərs mütənasibdir:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \text{ və ya } \lambda = \frac{1}{\nu},$$

hasili isə sabit kəmiyyətdir.  $\lambda \nu = c$ ;  $c$ —ışıq sürətidir ( $c=3 \cdot 10^{10} \text{ cm/san}$ ). İşığın dalğa uzunluğu mikron ( $\mu$ )  $\mu=0,001 \text{ mm}=10^{-4} \text{ cm}$ , millimikron ( $m\mu$ )= $10^{-7} \text{ cm}$ ,  $1 \text{ \AA}=10^{-8} \text{ cm}$  vahidlərilə ölçülür.

Hər hansı bir material  $\lambda=4000-7000 \text{ \AA}$  olan işığı (görünən hissəsi) buraxırsa, o material şəffaf material hesab olunur, məsələn, şüşə. Əgər material görünən işığı buraxmırsa, o maddə qeyri-şəffaf material hesab olunur.

Qeyri-şəffaf bərk cisim əgər şüanı əks etdirirsə, o maddə ağ və ya «rəngsiz» cisim hesab olunur, məsələn, adi kağız.

Bərk cisim onun üzərinə düşən şüanı tam udursa, o material qara cisim adlanır. Əgər düşən şüa tam udulmursa, onda materialın rəngi boz hesab olunur. Səthi cilalanmış materiallar (əsas etibarilə metallar) şüanı tam əks etdirir ki, onlara da metal parlaqlığa malik olan material deyilir, məsələn, gümüş.

Elə materiallar var ki, onlar düşən şüanın bir hissəsini udur və bir hissəsini əks etdirir. Bu şüaların ümumi kombinasiyasından bərk cisim müəyyən bir rəng alır. Məsələn, Au və ya CdS, HgS birləşmələri. HgS və CdS bənövşəyi şüaları udur, HgS qırmızı şüaları, CdS isə narıncı şüaları buraxır, yəni zəif udur və ona görə də, HgS narıncı qırmızı, CdS isə narıncı sarı rəngdə olur. Almaz, ancaq ultrabənövşəyi şüaları udur, ona görə də, rəngsiz və şəffafdır. Almazı, ancaq ultrabənövşəyi şüalarla şüalandırdıqda, fotoeffekt hadisəsi baş verir. Silisiumu isə görünən işıqla şüalandırdıqda fotoeffekt hadisəsi baş verir.

Rəngli qeyri-üzvi birləşmələrin əmələ gəlməsinin ümumi qanunauyğunluğu yoxdur, amma müəyyən edilmişdir ki, ionların bir-birini polyarlaşdırması və xarici elektron bulu-

dunun deformasiya olunması nəticəsində qeyri-üzvi birləşmələr rənglərini dəyişir. Məsələn,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  və  $I^-$  ionları müxtəlif dərəcədə deformasiya olunduğu üçün onların əmələ gətirdiyi duzlar da müxtəlif rəngdə olurlar. Adətən, flüoridləri, xloridləri rəngsiz, bromidləri az-az hallarda ( $CoBr_2$  – yaşıl,  $NiBr_2$  – tünd-qəhvəyi), yodidləri isə əksər halda ( $AgI$  – tünd-sarı,  $FeI_2$  – qırmızı-qəhvəyi,  $CoI_2$ ,  $NiI_2$  – qara,  $PbI_2$  – qızılı-sarı və s.) rəngli olurlar.  $F^-$  ionundan  $I^-$  ionuna getdikcə rənglər kəskinləşir.

<b>AgCl</b> rəngsiz	<b>AgF</b> rəngsiz	<b>AgBr</b> açıq-sarı	<b>AgI</b> tünd-sarı
<b>FeCl<sub>2</sub></b> rəngsiz	<b>FeF<sub>2</sub></b> rəngsiz	<b>FeBr<sub>2</sub></b> zəif yaşıl	<b>FeI<sub>2</sub></b> qırmızı-qəhvəyi

$Ag^+$  və  $Fe^+$  ionları qüvvətli polyarlaşdırıcı olduğundan və  $F^-$  ionundan  $I^-$  ionuna getdikcə onların polyarlaşması asan getdiyi üçün duzların rəngi tündləşir.

$Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$  ionları da güclü polyarlaşdırıcı olduğu üçün, rəngsiz ionlarla birləşərək rəngli birləşmələr əmələ gətirirlər, amma  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  ionları və həmçinin  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ionlarının polyarlaşdırma xassəsi zəif olduğu üçün onlar rəngli birləşmə əmələ gətirmir.



$Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ionlarının polyarlaşdırma gücü  $Ag^+$  və  $Fe^{2+}$  ionlarından çox olduğu üçün  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ionları çətin polyarlaşan  $F^-$ ,  $Cl^-$  ionlarını da polyarlaşdırır və rəngli duzlar əmələ gətirir.

$CoF_2$	$CoCl_2$	$CoBr_2$	$CoI_2$
zəif qırmızı	zəif göy	yaşıl	qara
$NiF_2$	$NiCl_2$	$NiBr_2$	$NiI_2$
zəif sarı	sarı-qəhvəyi	tünd-qəhvəyi	qara

Metal oksidlərində «+» yük artdıqca onların  $O^{2-}$  ionunun polyarlaşdırması artır və nəticədə rəngli oksidlər alınır.

$K_2O$	$CaO$	$Sc_2O_3$	$TiO_2$	$V_2O_5$	$CrO_3$	$Mn_2O_7$
rəngsiz	rəngsiz	rəngsiz	rəngsiz	narıncı	tünd- qırmızı	yaşıl

Bərk cisimlərdə bərklik və ərimə temperaturu onun mexaniki və termiki davamlılığı ilə paralel dəyişir. Metalarda və oksidlərdə bərklik və ərimə temperaturu geniş miqyasda dəyişir. Məsələn, Hg ərimə temperaturu  $-35^{\circ}C$ , Re ərimə temperaturu  $3400^{\circ}C$ , korundun ( $Al_2O_3$ ) temperaturu  $-2100^{\circ}C$ , bərkliyi isə almaza yaxındır və ya kristal borun  $T_{rimə}=2300^{\circ}C$ , bərkliyi almaza yaxındır.

Üzvi birləşmələrdə (molekulyar birləşmələrdə) ərimə temperaturu və bərkliyi çox aşağıdır. Çünki üzvi birləşmələrdə rabitə Van-der-Vaals rabitəsidir.

Eyni quruluş tipinə malik olan oksidlərdə atomlararası məsafə böyüdükcə, onların ərimə temperaturu və bərkliyi azalır. Rabitə ion xarakterlidir (cədvəl 4.1).

Cədvəl 4.1

Birləşmə	Me-O, Å	Bərklik	T <sub>ərimə</sub> , °C
BeO	1,65	9	2570
MgO	2,10	6,5	2800
CaO	2,4	4,5	2580
SrO	2,57	3,5	2400
BaO	2,77	3,0	1920

Kovalent birləşmələrdə də bərklik və ərimə temperaturu rabitənin uzunluğundan asılı olaraq dəyişir.

Cədvəl 4.2

Əlaqə	d <sub>A-A</sub> , Å	Bərklik	T <sub>ərimə</sub> , °C
C-C	1,54	10,0	3500
C-Si	1,89	9,5	2700
Si-Si	2,35	7,0	1420
Ge-Ge	2,43	6,0	958

C-C, C-Si, Si-Si, Ge-Ge almaz tipində kristallaşırlar.

#### 4.6. İonların ekranlaşma effekti

İon rabitəli molekullar ilk baxışdan elektroneytraldır, müsbət və mənfi yüklər bir-birini neytrallaşdırır, amma onların neytrallaşmamış yükləri də var. Ona görə də, həmin

molekullara kənardan dipol momentinə malik başqa molekullar cəzb olunur. Nəticədə iri molekullar – assosiatlar əmələ gəlir. Əmələ gələn assosiatların buxar təzyiqi az olur, onlar asan kristallaşırlar və yüksək temperaturda əriyirlər.

$\text{CH}_4$  molekulunda mərkəzdə yerləşən kiçik karbon ionu ( $r_{\text{C}^{4+}}=0,2\text{Å}$ ) hər tərəfdən «-» yüklü flüor ( $r_{\text{F}^-}=1,33\text{Å}$ ) ionu ilə əhatə olunub, karbon atomu başqa «-» yüklü hissəciyi cəzb edə bilmir, ona görə də heç bir assosiat yaranmır. Bu tip birləşmə uçucu olur və aşağı temperaturda əriyir. Bu tip birləşmələr bağlı birləşmələr adlanır.  $\text{SnCl}_4$  molekulunda 4 xlor ionu ( $r_{\text{Cl}^-}=1,81\text{Å}$ ) qalay ionunu ( $r_{\text{Sn}^{4+}}=0,67\text{Å}$ ) tamamilə əhatə edir, kənar «-» ion yaxınlaşa bilmir, iri assosiat əmələ gəlmir və ona görə də  $\text{SnCl}_4$  aşağı temperaturda ( $114^\circ\text{C}$ ) əriyir.

$\text{SnF}_4$  molekulunda flüor ionu ( $r_{\text{F}^-}=1,33\text{Å}$ )  $\text{Sn}^{4+}$  ionunu tam ekranlaşdırır bilmir,  $\text{Sn}^{4+}$  ionu dipol momenti olan başqa molekulu cəzb edir və iri assosiat əmələ gəlir və ona görə də  $\text{SnF}_4$  yüksək temperaturda ( $705^\circ\text{C}$ ) əriyir.

$\text{AlCl}_3$  birləşməsində ( $r_{\text{Al}^{3+}}=0,57\text{Å}$ ) xlor ionu  $\text{Al}^{3+}$  ionun tam ekranlaşdırır, iri assosiat əmələ gəlmir.  $\text{AlF}_3$  birləşməsində aşağı temperaturda flüor ionu  $\text{Al}^{3+}$  ionun tam ekranlaşdırır bilmir,  $\text{Al}^{3+}$  ionu dipol momenti olan başqa molekulu cəzb edib, iri assosiat əmələ gətirir və ona görə də yüksək temperaturda ( $1000^\circ\text{C}$ ) qaynayır.

Ekranlaşdırma effekti kompleks ionların əmələ gəlməsinə də təsir edir. Kompleks:  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[PO_4]^{3-}$ ,  $[SO_4]^{2-}$  ionlarının əmələ gəlməsi ekranlaşdırma effektinə görə aşağıdakı kimi izah olunur:  $r_{S^{6+}}=0,29\text{Å}$ ;  $r_{Si^{4+}}=0,39\text{Å}$ ;  $r_{P^{5+}}=0,35\text{Å}$ . Bu ionların oksigenin ion radiusuna ( $r_{O^{2-}}=1,36\text{Å}$ ) nisbəti uyğun olaraq: 0,21; 0,29 və 0,26 Å kimidir. Burada ionların nisbəti ( $r_a:r_x$ ) 0,22-0,41 arasında dəyişir. Uyğun olaraq koordinasiya ədədi 4 olmalıdır.

Kükürd ilə eyni qrupda yerləşən tellur  $H_6TeO_6$  ortotelurat turşusu və ona uyğun  $Ag_6TeO_6$  duz əmələ gətirir, ancaq kükürd ortosulfat turşusu və ona uyğun duz əmələ gətirmir.  $H_6TeO_6$  ( $r_{Te^{6+}}=0,56\text{Å}$ ;  $r_a:r_x=0,41$ ) turşusunda bu mümkün olduğu halda, kükürddə mümkün deyil.  $CO_3^{2-}$  ionunda  $r_{C^{4+}}=0,2\text{Å}$  ionunun oksigen ionuna  $O^{2-}$  ( $r_{O^{2-}}=1,36\text{Å}$ ) nisbəti 0,15 olduğu üçün  $CO_4^{2-}$  ionu əmələ gəlmir, karbon ionu ətrafında dörd oksigen ionu yerləşə bilmir.

#### 4.7. Bərk cisimlərin maqnit xassəsi

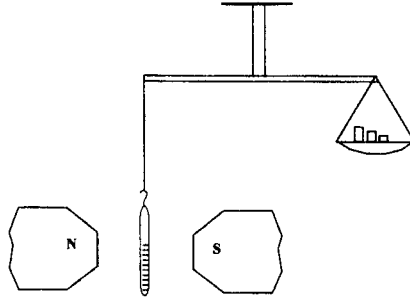
Maddələr xarici maqnit sahəsinə olan münasibətinə görə iki qrupa bölünür: diamaqnit və paramaqnit maddələr.

Diamaqnit maddələr xarici maqnit sahəsi tərəfindən cəzb olunmur. Paramaqnit maddələr isə xarici maqnit sahəsi tərəfindən cəzb olunur. Məsələn, dəmir və onun əsasında olan ərintilər. Maddələrin bir-birindən belə kəskin fərqlən-

məsinə səbəb onların daxili maqnit sahələrinin fərqli olmasıdır. Elektronun öz oxu ətrafında fırlanması (spin maqnit momenti  $s = \pm \frac{1}{2}$ ) maqnit sahəsi yaradır.

Əgər atomda elektronun maqnit sahəsi qarşılıqlı bir-birini kompensasiya edirsə [ $\uparrow\downarrow$ ], onların maqnit momentinin cəmi sifıra bərabər olur və maddə diamaqnit xassə göstərir, onu maqnit cəzb etmir. Əgər, atomda elektronun maqnit momenti bir-birini kompensasiya etmirsə [ $\uparrow$ ], onda maddə xüsusi maqnit momentinə malik olur və maqnit tərəfindən cəzb olunur, maddə paramaqnit hesab olunur. Məsələn, atomar hidrogendə (H) bir elektron [ $\uparrow$ ] olduğu üçün hidrogen atomu paramaqnit xassə daşıyır, amma H<sub>2</sub> molekulunda 2 elektron [ $\uparrow\downarrow$ ] olduğu üçün elektronların spinləri bir-birini kompensasiya edir və H<sub>2</sub> molekulu diamaqnit xassə göstərir. Maddələrin para- və diamaqnit xassəsini yoxlamaq üçün xüsusi qurğudan istifadə olunur (şəkil 4.4).

Şüşə qabda olan maddə maqnit sahəsində yerləşdirilir. Maddənin maqnit tərəfindən cəzb olunması ilə tarazlaşdırılır. Maddənin maqnit tərəfindən cəzb olunması atomda olan tək elektronların sayından asılıdır. Tək elektronların sayı çox olarsa, cəzbəmə də güclü olar. Beləliklə, maddənin maqnit xassəsini təyin etməklə atomda olan tək elektronların sayı və atomda elektronların paylanması müəyyən olunur.



*Şəkil 4.4. Maqnit xassəsinin təyini.*

#### 4.8. Yarımkəçirici bərk cisimlərin fotokeçiriciliyi

1873-cü ildə ingilis alimi Smit müəyyən etmişdir ki, seleni işıqlandırdıqda onun elektrikkeçiriciliyi artır. Sonra məlum olmuşdur seləndən başqa bir çox bərk cisimlər də işıqlandırıldıqda onların elektrik keçiriciliyi artır. Bu hadisə daxili fotoeffekt, elektrikkeçiriciliyin artması isə fotokeçiricilik adlandırılmışdı. Daxili fotoeffekt həm təmiz yarımkəçiricilərdə və həm də aşqar yarımkəçiricilərdə baş verir. Keçiriciliyin mexanizm hər ikisində eynidir. Fotoelektrik hadisəsi homopolyar (CdS, CdSe, PbS, PbSe, PbTe və s.) birləşmələrdə də özünü göstərir. Işığın təsiri ilə molekulyar orbitəldən elektron qopub kristalın içərisində qalır. Nəticədə kristal metalkeçiriciliyə malik olur. Şüalandırılmamış homopolyar birləşmələr bərk və ərimiş halda cərəyan keçirmir. İon kristallarda da, həmçinin daxili fotoeffekt hadisəsi baş

verir. Elektronu qoparmaq üçün lazım olan enerjiyə ionlaşma enerjisi deyilir. İon kristallar homopolyar birləşmələr kimi şüalandırılmasa elektrik cərəyanı keçirmir, ancaq ion birləşmələr ərimiş halda ionların hesabına elektrik cərəyanını keçirir. Fotonun enerjisi ( $h\nu$ ) yarımkeçirici maddənin  $\Delta E$  bərabər və ya ondan artıq olduqda  $h\nu \gg \Delta E$  foton öz enerjisini valent elektronuna verir. Valent elektronu keçir keçirici zonaya, onun yerində «+» yüklü deşiklər qalır. Nəticədə keçirici zonaya sonsuz elektron seli axır, valent zonasında sonsuz «+» yüklü deşiklər əmələ gəlir.

Elektronların ( $n$ ) və deşiklərin ( $p$ ) sayı artdıqca yarımkeçiricilərdə elektrikkeçiricilik artır. Keçirici zonada yükdaşıyıcı ( $n$ ) çox az vaxt ( $10^{-3}$ - $10^{-7}$  saniyə) qalır, amma bu az vaxtda yüksək fotokeçiricilik baş verir. Fotocərəyanın əmələgəlmə mexanizmi elektrikkeçiriciliyin –  $\sigma=f(t)$  əmələgəlmə mexanizmi ilə eynidir.

Əgər fotonun enerjisi ( $h\nu$ )  $\Delta E$ -dən az olarsa onda fotocərəyan yaranmır. Çünki fotonun enerjisi elektronu valent zonasından keçirici zonasına keçirmək üçün kifayət etmir. Deməli, hər bir fotohəssas materialın özünün fotoeffekt üçün «qırmızı» həddi  $h\nu_0 = \Delta E$  var. Ona görə də bəzi fotohəssas maddələrdə fotoeffekt ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə bəzilərinə görünən işıq, hətta infraqırmızı şüaların təsiri ilə başlayır. Fotokeçiricilik

$$\sigma = n_1 e u + n_2 e u \quad (1)$$

tənliylə təyin olur. Burada  $n_1$ -aşqar,  $n_2$ -xüsusi keçiricinin qatılığı,  $n_1 + n_2$  isə ümumi qatılığı göstərir.

Donor zonanın qadağan olunmuş  $\Delta E_1$  xüsusi zonanın qadağan olunmuş  $\Delta E$ -dən kiçikdir  $\Delta E_1 < \Delta E$ . Eyni zamanda akseptor zonanın  $\Delta E_2$ , xüsusi zonanın  $\Delta E$ -dən kiçikdir  $\Delta E_2 < \Delta E$ .

#### 4.9. Yarımkəçirici bərk cisimlərin optiki xassəsi

Yarımkəçiricilər metallar kimi görünən sahənin işığını tam udur, onların udma əmsalı böyükdür. Təmiz yarımkəçiricilərdə udma əmsalı kəskin azalır, maddə şəffaf olur. Bu hadisə ən çox infraqırmızı şüaların buxarlanmasında özünü göstərir.

$\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  monokristalı infraqırmızı sahədə maksimum şüa buraxması 29 % təşkil edir. Qaz fazada alınmış daha təmiz  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  monokristalının infraqırmızı sahədə şüa buraxması 66% təşkil edir. Udma əmsalının kəskin azaldığı sahə xüsusi udma sahəsi adlanır. Aşqarların miqdarı artıqca bütün spektr sahəsində–ultrabənövşəyi şüadan radiotezliyə kimi maddə qeyri-şəffaf olur. Xüsusi udma sahəsi fotonun təsiri ilə elektronun valent zonasından keçiricilik zonasını keçməsilə baş verir. Xüsusi udma sahəsi

$$\frac{h\nu}{\lambda} = h\nu = \Delta E$$



$\lambda$ -dalğa uzunluğu;  $\nu$ -dalğa tezliyi;  $\Delta E$ -optiki qadağan olunmuş zonanın enidir.

Xüsusi udma sahəsindən alınan məlumata görə qadağan olunmuş zonanın eni təyin olunur və optiki qadağan olunmuş zonanın eni adlanır.

---

---

**BƏRK CİSİMLƏRDƏ KİMYƏVİ RABİTƏ.  
ZONA NƏZƏRİYYƏSİ**

Kovalent rabitə ilə metal rabitəsi arasında çox oxşarlıq var, hər iki rabitə ümumiləşdirilmiş valent elektronları hesabına yaranır. Ancaq metallarda ümumiləşmiş valent elektronları bütün kristal əhatə edir. Metalların yüksək koordinasiya ədədinə malik olması da onunla izah olunur. Metallarda rabitənin istiqamətlənməsi və metal rabitədə doymuşluq xarakterik deyil, metal rabitələrdə çox mərkəzlilik xarakterikdir, metal rabitələrdə elektronlar kovalent rabitədə olduğu kimi lokallaşmır. Metalların istiliyi və elektriki yaxşı keçirməsi də onda olan sərbəst elektronların olması ilə izah olunur.

Metal rabitəni valent rabitə nəzəriyyəsi izah edə bilmir və eyni zamanda metalların elektrikkeçiriciliyinin temperaturun artması ilə tərs mütənasib olmasını da valent rabitə nəzəriyyəsi izah edə bilmir. Temperatur artdıqca metalların elektrikkeçiriciliyi azalır, temperatur azaldıqca elektrikkeçiriciliyi artır. Mütləq temperaturda (273 K) metalların bəziləri (Hg, Sn, Pb,...) ifrat keçirici olur.

**Metal ionları arasında nisbətən sərbəst elektronlar vasitəsilə yaranan rabitəyə metal rabitəsi deyilir.**

Metalların xarici elektron təbəqəsində 1; 2 və ya 3 valent elektronu yerləşir. Xarici təbəqəsində valent elek-

tronların sayı 3-dən çox olan metallar kimyəvi cəhətcə metal kimi xarakterik deyil. Məsələn, Ge, Sn və Pb-4, Sb, Bi-5, Po isə 6 valent elektronu var. Metallarda valent elektronların nüvə ilə əlaqəsi zəif olduğu üçün onlar metalların bütün kütləsində öz yerini sərbəst dəyişir. Bunun nəticəsində kristal qəfəsin düyünlərində metal ionları əmələ gəlir. Hər bir atomun valent elektronları yalnız onun özünə deyil, onunla qonşuluqda olan bütün atomlara aid olur və onların arasında ani olaraq rabitə yaradır. Bu qayda ilə valent elektronları metal atomlarını vahid bir kütlə şəklində əlaqləndirir və metala möhkəmlik verir. Hər bir metalın bütün atomları eyni növlü olduğu üçün metallarda eyni zamanda kovalent rabitə də yaranır. Bəzi metalların (*W*, *Re*) yüksək temperaturda əriməsi onlarda kovalent rabitənin olması ilə izah olunur.

$H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  molekulunda kovalent rabitə iki atom arasında yarandığı halda metallarda hər bir atom 8; 12, hətta qələvi metallarda 14 qonşu atomla kontakda olur. Bu isə rabitənin yaranması üçün 8, 12, 14 valent elektronu tələb edir. Belə imkan olmadığından, məsələn, qələvi metallarda bir valent elektronu 14 atom arasında rabitə yaratmalı olur. Beləliklə, valent elektronları tək-tək atomlara deyil, onu əhatə edən bütün atomlara aid olur və ümumiləşir. Metal rabitəsinə müxtəlif metallar arasında müqayisə etdikdə aydın olur ki, bir valent elektronun yaratdığı rabitə bir neçə mərkəz arasında paylandığı üçün metal rabitəsi zəif olur. Bunun nəticəsidir ki, qələvi metalların ərimə və qaynama

temperaturu yüksək olmur. Qələvi-torpaq metallarda isə qonşu atomlar ilə rabitə yaratmaq üçün hər atomdan iki elektron iştirak edir və buna görə də rabitə enerjisi iki dəfə böyük olur.

Molekulyar orbital nəzəriyyəsinə görə metal rabitədə kovalent rabitəyə nisbətən elektron azlığı var. Ona görə də metallarda rabitənin tərtibi kəsr də ola bilər. Metalloidlər klassik valentlik qanunlarına təbə olmur. Bərk cisimlərin xassəsi metal rabitəsinə nisbətən, zona nəzəriyyəsinə görə daha yaxşı izah olunur. Kvant mexanikasının bərk cisimlərə tətbiqi zona nəzəriyyəsi adlanır.

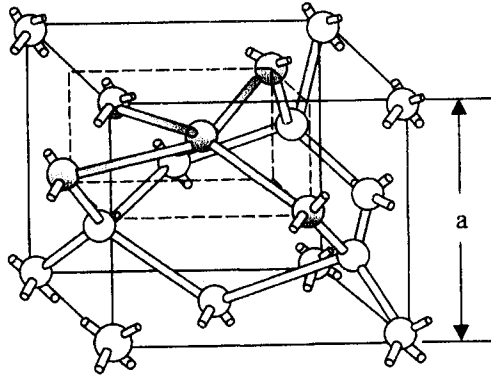
Eyni maddə kristal halında və ya qaz, maye halında müxtəlif xassələrə malikdir. Ona görə də bərk cisimlərin termodinamik, optiki, elektrik, maqnit və s. xassələri qaz və ya buxar aqrekat halında olan maqnit, optiki, elektrik və s. xassələrdən fərqlənir. Kimyəvi rabitə də qaz, maye və kristal aqrekat halında tamamilə bir-birindən fərqlənir.

Bərk cisimlərin spektri zolaqlı olduğu halda, atom spektrləri xəttidir. Demək olar ki, maddə bir aqrekat halından başqa aqrekat halına keçərkən onun fiziki və kimyəvi xassələri dəyişir. Kristal aqrekatlar müxtəlif elementar qəfəsə malik olurlar.

İon elementar qəfəsdə (NaCl, CsCl, KOH) quruluş əks-yüklü ionlardan təşkil olunur, rabitə ion xarakterlidir, quruluş davamlıdır, ərimə temperaturu yüksəkdir, dielektrik keçiriciliyə malikdir. Poliar həlledicilərdə yaxşı həll olur, ərinti və məhlul halında elektriki yaxşı keçirir.

Ge, Si və  $\alpha$ -Sn almaz tipli quruluşa malikdir. İki-atomlu ZnS, GeSi, SiC almaz tipində kristallaşır. Quruluşun bir hissəsi kation (Zn, Ge, Si), bir hissəsi aniondan (S, Si, C) ibarətdir. Si –atomu SiC kristal qəfəsində kation, GeSi kristal qəfəsində anion rolu oynayır.

Atom-kovalent elementar qəfəsdə (C almaz, Ge, Si, GeSi, SiC, ZnS və s.) rabitə kovalent xarakterlidir, quruluş davamlıdır, ərimə temperaturu yüksəkdir, dielektrik və ya yarımqeçiricidir (şəkil 5.1).



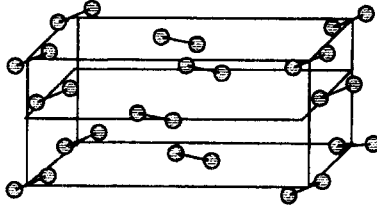
**Şəkil 5.1. Almazın kristal quruluşu.**

Atom-metallik elementar qəfəsdə (Na, Zn, Fe və s.) rabitə metal rabitəsidir, davamlıdır, elektronlar qəfəsdə bərabər paylanıb-delokallaşır. Elektronlar özlərini qaz molekulu kimi aparır, klassik qaz qanunlarına tabedir. Ərimə temperaturu geniş miqyasda dəyişir. Metal rabitəsinin da-

vamlılığı müsbətyüklü ionlarla elektronların qarşılıqlı təsirindən yaranır, keçiricidir.

Molekulyar elementar qəfəsdə ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_6H_6$ ,  $I_2$ ) rabitə hidrogen, Van-der-Vaals rabitəsidir, zəif rabitədir, ərimə temperaturu aşağıdır. Kristal qəfəsin tinlərində molekullar yerləşir.

Hallogenlərdən kristal  $Cl_2$ ,  $Br_2$  və  $I_2$  rombik quruluşa malikdir, o ayrı-ayrı laylardan ibarətdir. Bu laylı quruluş yod kristalının xarici görünüşündən də bilinir (şəkil 5.2).



**Şəkil 5.2.  $Cl_2$ ,  $Br_2$  və  $I_2$  kristalında elementar özək.**

Yod layları ikiatomlu molekullardan ibarətdir. Hər yod atomu bir yod atomu ilə əlaqə ( $d_1=2,67\text{Å}$ ) yaradır. Hər layın daxilində atomlararası məsafə ( $d_2=3,57\text{Å}$  və  $d_3=4,05\text{Å}$ ) laylararası məsafədən ( $d_4=4,35-4,5\text{Å}$ ) kiçikdir. Laylararası məsafədə rabitə Van-der-Vaals rabitəsidir. Ona görə də yod kristalı asanlıqla lay formasında qopur – sublimasiya edir.

Bir çox kristal maddələrdə iki növ kimyəvi rabitə olur. Məsələn, qrafitlaylı quruluşa malikdir. Laylarda karbon atomları arasında rabitə kovalent rabitədir, amma laylar

arasında rəbitə Van-der-Vaals rəbitəsidir. Qrafit molekulyar kristal hesab olunmur. Kristal silikatlarda da iki tip rəbitə növü olur. Kristal maddələrdə fiziki və kimyəvi xassə kristal quruluş və kimyəvi rəbitə ilə əlaqədardır. Amma kimyəvi rəbitə üstünlük təşkil edir.

Metalların, izolyatorların və yarımkəçiricilərin elektrik keçiriciliyi uyğun olaraq  $\sigma=10^6-10^4 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma=10^{-10} \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma=10^{-10}-10^3 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$  təşkil edir. Mütləq sıfır temperaturda yarımkəçiricilər elektriki keçirmir, özlərini izolyator kimi aparır. Elementar yarımkəçiricilərdə (Ge, Si, As, S, Se və s.) kimyəvi rəbitə kovalent, binar yarımkəçirici birləşmələrdə isə ion-kovalent tiplidir. Yarımkəçirici laylı kristallarda laylararası rəbitəsi isə Van-der-Vaals rəbitəsidir. Van-der-Vaals rəbitəsi molekulyar kristallar üçün xarakterikdir. Metallarda elektronlar dağınıq (delokallaşmış) və sərbəst halda olur. Ona görə də metal ərinti və kristal halında elektriki və istiliyi yaxşı keçirir. Metalda istər maye, istərsə də kristal halında Kulon cazibə qüvvəsi rol oynayır. Metal elektronunu itirmiş müsbət yüklü «atom qalıqından» və mənfi yüklü elektronlardan ibarətdir. Metalların əsas xassəsi metal rəbitəsi ilə əlaqədardır. Metallarda çox mərkəzli kimyəvi rəbitə mövcuddur, xarici valent elektronları delokallaşmış bütün atoma aiddir, metal rəbitəsi elektrondefisit rəbitədir. Metallarda və onların əsasında yaranmış intermetallik birləşmələrdə valentlik klassik qanuna tabe olmur, bunlarda valentlik kəsr ədədlə də ola bilər. Təmiz metal rəbitəsi ancaq qələvi və qələvi-torpaq metalları

üçün xarakterikdir. Fiziki üsullarla isbat olunmuşdur ki, keçid metallarda valent elektronların ancaq bir hissəsi ümümləşmiş halda olur, elektronların qalan hissəsi atomlar arasında kovalent rabitə yaradır.

Bir çox metallar sublimasiya edərkən (atom halına keçərkən) ikiatomlu molekul əmələ gətirir ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{K}_2$ ,  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Au}_2$ ,  $\text{Ag}_2$ ). Metallar, adətən, atom formasında sublimasiya edirlər, ancaq bir qismi molekul formasında olur. Onlar ( $\text{A}_2:\text{A}$ ) 1:100 nisbəti kimidir.

Molekul formasında metallar davamsız olub, asanlıqla dissosiasiya edirlər. Dissosiasiya enerjisi ( $E$ ) çox azdır. Məsələn,  $\text{Li}_2$ —26,4;  $\text{Na}_2$ —18;  $\text{Cs}_2$ —10,7;  $\text{Cu}_2$ —47;  $\text{Ag}_2$ —38;  $\text{Au}_2$ —50 kC/mol təşkil edir. Nüvələrarası məsafə artdıqca metal molekulun davamlılığı azalır.  $d_{\text{Li-Li}}=2,67 \text{ \AA}$ ;  $E_{\text{Li}_2}=26,4 \text{ kC/mol}$ ;  $d_{\text{Cs-Cs}}=4,55 \text{ \AA}$ ;  $E_{\text{Cs}_2}=10,7 \text{ kC/mol}$  təşkil edir.

Dövri sistemdə yuxarıdan aşağıya getdikcə sublimasiya enerjisi azalır. Qələvi və sadə  $s$ ,  $p$  metalların sublimasiya enerjisi az olur, keçid metallarda isə sublimasiya enerjisi yüksək olur və onların atom kütləsi artıqca sublimasiya enerjisi də artır. Keçid metallarda ərimə və qaynama temperaturunun artması, sublimasiya enerjisinin yüksək olması keçid metallarda  $d$ -orbitalların kəşib, kovalent rabitə yaratması ilə izah olunur. IV dövrdə yerləşən Cs və Au atomlarının fiziki xassələrinin müqayisəsindən ( $\text{Cs } T_{\text{ərimə}}=29^\circ\text{C}$ ;  $\text{Au } T_{\text{ərimə}}=1083^\circ\text{C}$ ;  $E_{\text{Cs}_2}=10,7 \text{ kC/mol}$ ;  $E_{\text{Au}_2}=50 \text{ kC/mol}$ ; Moos şkalasına görə bərklik Cs üçün 0,2; Au üçün 2,5 və s.),



qızıl atomunda tam dolmuş  $5d^{10}$  orbitalı kəşifərək kovalent rabitə yaradır.

Metal rabitəsi elektronlar hesabına yaranır, xarakterinə görə kovalent rabitənin bir növüdür. Metal rabitəsindən fərqli olaraq kovalent rabitədə atomlar arasında elektron sıxlığı yaranır, elektronlar atomlar arasında lokallaşır. Metallarda isə elektron sıxlığı bütün istiqamətdə bərabər paylanır.

Metalların xarakterik xüsusiyyətlərindən biri də kristal halında onların koordinasiya ədədinin (mərkəzi atomla qonşu olan atomların sayı) yüksək olmasıdır. Məsələn, Cu(8), Zn(12) qələvi metallarda daha çox Li(14) olur.

Deməli, qonşu atomlarla rabitə yaratmaq üçün uyğun olaraq 8; 12; 14 valent elektronu tələb olunur, məsələn, litium atomunda valent elektronu çatışmadığından bir valent elektronu 14 litium atomu ilə tək-tək rabitə yarada bilmir və litiumun tək elektronu bütün atomlara aid olur, ümumiləşir. Belə olan halda rabitə zəifləyir; metal rabitəsi kovalent rabitəyə nisbətən 3–4 dəfə zəif olur, ona görə də qələvi metallarda ərimə temperaturu və sublimasiya enerjisi yüksək olmur. Məsələn,

	<i>Li</i>	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{ərimə}} \text{ } ^\circ\text{C}$	180	98	63	39	29
$E_{\text{sub.}}(\text{kC/q-at})$	134	88,7	77	68,7	65,8

Ancaq qələvi torpaq metallarda iki valent elektronu olduğu üçün, qonşu atomlarla qüvvətli rabitə yarada bilir və

ona görə də onların ərimə temperaturu və sublimasiya enerjisi yüksək olur.

	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>	<b>Ba</b>
<b>T<sub>ərimə</sub> °C</b>	850	770	960
<b>E<sub>sub.</sub>(kC/q-at)</b>	150	137	150

**Zona nəzəriyyəsi.** Kvant mexanikasının bərk cisimlərə tətbiqinə zona nəzəriyyəsi deyilir. Zona nəzəriyyəsi maddələrin kristal halına aiddir. Kristal aqreqat halında potensial enerji  $V(x, y, z)$  koordinatın dövrü funksiyasıdır. Belə olan halda tək elektronun dalğa funksiyası

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x, y, z)]\Psi = 0 \quad (1)$$

(1) tənliyini ödəməlidir.

(1) tənliyi ikinci tərtib diferensial tənlikdir, bu tənliyin ümumi həlli

$$\Psi(x, y, z) = e^{i(K_x X + K_y Y + K_z Z)} \quad (2)$$

(2) funksiyasını verir. Bu funksiya sərbəst elektronun dalğa funksiyasıdır. Şredinger tənliyi aşağıdakı şərtlər daxilində bərk cisimlərə tətbiq olunur.

1. Kristal qəfəs idealdır. Kristal qəfəsdə elektrik və maqnit sahəsi dövrü sürətdə təkrar olur.

2. Elektronlar kristal qəfəsdə bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olmur.

3. Kristal qəfəs elektron verir, elektronsuz qalığa çevrilir ki, buna da «atom qalığı» deyirlər. «Atom qalığı» elek-

trona nisbətən zəif rəqsi hərəkət edir ki, onu da nəzərə almamaq olar.

Bu qəbul edilmiş şərtlər daxilində

$$\Psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \Phi_k(x, y, z) \quad (3)$$

(3) tənliyi (1) diferensial tənliyin həllini ödəyir.

(3) tənliyində birinci hasil, yəni

$$\Psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

tək elektronun dalğa funksiyasıdır. İkinci hasil, yəni,

$$\Psi(x, y, z) = \Phi_k(x, y, z)$$

funksiyası həm koordinatdan  $(x, y, z)$  və həm də dalğa vektorundan  $(k)$  asılıdır.

Dalğa vektorunun fiziki mənasını açmaq üçün enerji

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (4)$$

impuls ilə ifadə olunur.

$$E = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{m_0^2 v^2}{2m_0} = \frac{p^2}{2m_0} \quad (5)$$

(4) və (5) tənliyindən istifadə edib impuls tapılır.

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \frac{p^2}{2m_0}; \quad p^2 = \hbar^2 k^2 \quad \text{və ya} \quad p = \hbar k \quad (6)$$

De-Broyl tənliyinə görə

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (7)$$

(6) və (7) tənliyindən istifadə edib dalğa vektoru tapılır.

$$\hbar k = \frac{h}{\lambda} \quad (8)$$

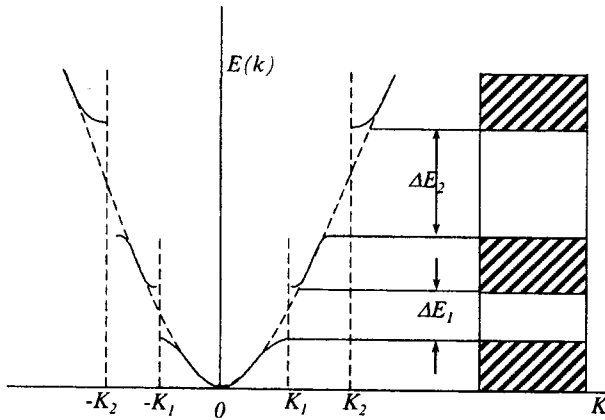
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$  qiymətin (8) tənliyində yerinə qoyularaq,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (9)$$

tənliyi alınır.

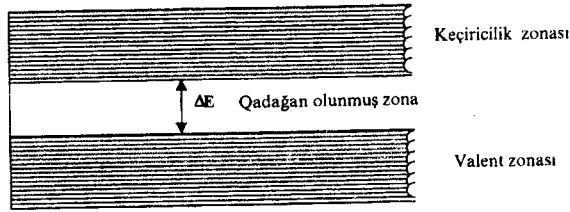
Beləliklə, dalğa vektoru ( $k$ ) uzunluğu  $2\pi$ -də yerləşən dalğa ədədidir.

(4) tənliyi göstərir ki, sərbəst elektronun enerjisi parabolik formada dalğa vektorunun kvadratı ilə düz mütənəsibdir. Elektronun enerjisinin dalğa vektorundan asılılığı şəkil 5.3-də sxematik verilmişdir.



Şəkil 5.3. Elektronun enerjisinin dalğa vektorundan asılılığı.

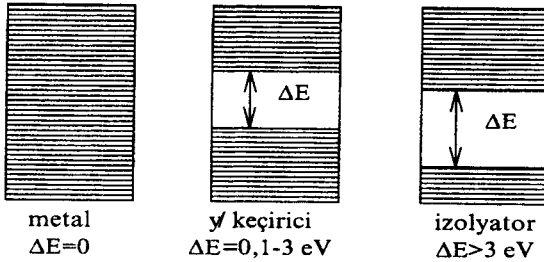
Kvant mexanikasına görə (3) tənliyinin həlli göstərir ki, enerjinin ( $E$ ) ancaq müəyyən (müsbət) qiymətlərində dalğa vektoru ( $k$ ) həqiqi qiymət alır. Enerjinin müəyyən (mənfi) qiymətlərində isə dalğa vektoru xəyali qiymət alır, elektronun enerjisi dalğa vektorunun kəsilməz funksiyası deyil. Dalğa vektorunun xəyali (mənfi) qiymətinə uyğun gələn enerjiyə qadağan olunmuş enerji və ya qadağan olunmuş zona deyilir və  $\Delta E$  ilə işarə olunur. Dalğa vektorunun həqiqi (müsbət) qiymətinə uyğun gələn enerjiyə valent zonası və keçirici zona deyilir.



Deməli, bərk cisimlər ayrı-ayrı zonalardan ibarətdir. Bunlara qadağan olunmuş zona, valent zonası və keçirici zona deyirlər. Metallarda qadağan olunmuş zona  $\Delta E=0$ ; yarımkeçirici maddələrdə  $\Delta E=0,1-3$  eV; izolyatorlarda  $\Delta E>3$  eV ölçüsündə olur.

Metallarda qadağan olunmuş zona olmadığı üçün valent zonası ilə keçiricilik zonası kəsişir. Valent zonasında sərbəst energetik səviyyə yaranır. Valent elektronları bütün istiqamətlərdə keçiricilik zonasında sərbəst hərəkət edə bilər.

Xarici elektrik sahəsi yarandıqda elektronlar istiqamətlənmiş hərəkət alırlar və elektriki keçirirlər.

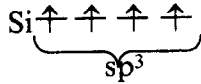


Yarımkəçirici maddələrdə valent zonası elektronlarla tam dolmuş olur, boş energetik səviyyə yoxdur, elektron yerini dəyişə bilmir. Keçiricilik zonasında isə elektron yoxdur, zona boşdur. Adi şəraitdə elektronlar valent zonasından keçiricilik zonasına keçə bilmir. Ona xaricdən təsir etdikdə (qızdırdıqda, işıqlandırdıqda,  $\gamma$ -şüası ilə təsir etdikdə) elektronlar valent zonasından keçiricilik zonasına keçir və orada elektrikkeçiriciliyində iştirak edir. Xarici sahə yarandıqda yarımkəçirici maddələr elektriki keçirir.

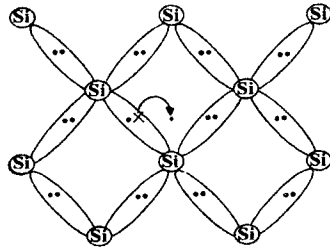
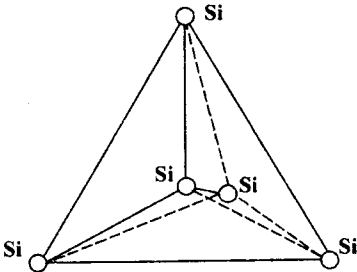
İzolyatorlarda da, həmçinin valent zonasında boş energetik səviyyə yoxdur, keçiricilik zonasında isə elektron yoxdur. Valent zonası keçiricilik zonasından çox aralıdır.  $\Delta E>3 \text{ eV}$ . İzolyatorlarda ancaq yüksək temperaturda elektronlar valent zonasından keçiricilik zonasına keçir və elektrikkeçiriciliyində iştirak edir.

Amorf və ərimiş (maye) yarımkəçirici maddələrdə kristal quruluş olmadığı üçün, onlara zona nəzəriyyəsini tətbiq etmək olmur. Amorf və ərimiş yarımkəçiricilərdə keçiri-

cilik kimyevi rabitə vasitəsilə izah olunur. Yarımkəçiricilərdə əsas rabitə növü kovalent rabitədir. Yarımkəçirici silisi-umda valent elektronları həyacanlanaraq



$sp^3$  hibridi əmələ gətirir.  $sp^3$  hibridləşmənin həndəsi forması tetraedrdir. Çünki tetraedr quruluşda minimum potensial enerji tələb olunur. Silisiumun atomu tetraedrin mərkəzində yerləşir. Tetraedrin ən kəsiyi müstəvi səth üzərində aşağıdakı kimi göstərilir.



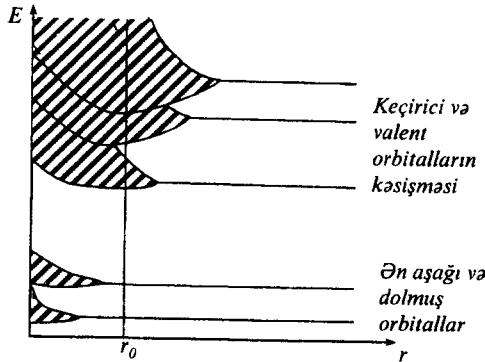
Göründüyü kimi, hər bir silisium atomu dörd silisium atomu ilə əhatə olunur. Hər bir silisium atomu bir elektron verməklə dörd kovalent rabitə yaradır.

Yarımkəçirici amorf və ərimiş maddələrdə temperaturun təsirindən elektron cütündən bir elektron qopub düşür boşluğa, sərbəst elektron yaranır və həmin sərbəst elektronlar elektrikkeçiricilikdə iştirak edir. «Qonaq» elektronun yerində «+» yüklü deşik əmələ gəlir.

Bərk cisimlərin elektrikkeçiriciliyi valent elektronlarına görə də izah olunur. Qeyd olunduğu kimi, kimyevi ra-

bitə, elementlərin fiziki və kimyəvi xassəsi onun valent elektronları hesabına baş verir. Daxili elektronlar kimyəvi rəbinin yaranmasında iştirak etmir. Kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı atomların elektron quruluşunda dəyişiklik baş verir. Hətta eyni atomlar qarşılıqlı təsirdə olduqda ( $r_0$  məsafədə) atomlar həyacanlanır, onların energetik səviyyəsi genişlənir, kəşisir və zolaqlar yaranır. Bu zolaqlar ayrı-ayrı müstəqil energetik səviyyədən ibarət olur.

Metallarda elektronların sayı çox olduğu ( $10^{23}$ ) üçün onlarda energetik səviyyələr də çox olmalıdır. Əgər, valent zonasının enerjisi 1 eV olsa, onda səviyyələrin enerjisi birbirindən  $10^{-23}$  eV qədər fərqlənər.<sup>1</sup> Dərində yerləşən energetik səviyyələr parçalanmır və zolaq əmələ gətirmir. Elektronlar energetik səviyyədə Pauli prinsipinə görə paylanırlar (şəkil 5.4).



**Şəkil 5.4. Metallarda energetik səviyyələrin parçalanması.  $r$  – atomlararası məsafə,  $E$  – enerjidir.**

<sup>1</sup> Elektron-volt çox kiçik fiziki kəmiyyətdir.  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ coul} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erq} = 3,83 \cdot 10^{-20} \text{ kal}$ .



Metallarda energetik səviyyələr kəsişdiyi üçün elektronlar asanlıqla keçiricilik zonasına keçir və metal keçirici olur.

Qələvi metallarda – natrium və kalium misalında ( $\text{Na} \dots 2p^6 3s^1$ ;  $\text{K} \dots 3p^6 4s^1$ ) valent zonası tam dolmayıb, orada elektronun sərbəst hərəkət etməsi üçün boş energetik səviyyələr var. Xarici sahənin təsiri ilə elektronlar istiqamətlənir və metal elektrik cərəyanını keçirir.

III A qrup elementlərdə (Al, Ga, In ...) valent elektron quruluşunda ( $\text{Al} \dots 3s^2 3p^1$ ) energetik səviyyə tam dolmayıb, elektronların sərbəst hərəkət etməsi üçün boş energetik səviyyə var. Xarici sahənin təsiri ilə elektronlar istiqamətlənir, metallarda elektrik cərəyanının keçməsi baş verir.

II A və B qrup elementlərində valent zonası ( $\text{Be} \dots 2s^2$ ;  $\text{Mg} \dots 3s^2$ ;  $\text{Ca} \dots 4s^2$ ;  $\text{Zn} \dots 4s^2$  və s.) tam dolub. Elektronların hərəkət etməsi üçün boş energetik səviyyə yoxdur, bu elementlər cərəyanı keçirməməlidir. Təcrübə isə bunun əksini göstərir, bu elementlərin hamısı adi şəraitdə cərəyanı keçirir. Çünki bu elementlərdə valent zonası ilə keçiricilik zonası bir birinə çox yaxındır və ya kəsişərək keçirici zona əmələ gətirir.

Metallarda qadağan olunmuş zona yoxdur ( $\Delta E=0$ ), yarımkeçiricilərdə və izolyatorlarda valent zonası ilə keçirici zonanın enerjisi bir-birindən fərqləndiyi üçün onlar tam kəsişə bilmir, aralarında boşluq yaranır ( $\Delta E \gg 0$ ). Bu boşluq qadağan olunmuş zona adlanır. Yarımkeçiricilərdə və izolyatorlarda qadağan olunmuş zona bir-birindən kəskin fərqlənir, ancaq yarımkeçirici ilə izolyatorlar arasında kəs-

kin fərq yoxdur. Şəraitdən asılı olaraq yarımkeçirici izolyator, izolyator isə yarımkeçirici ola bilər. Kristal NaCl elektrik cərəyanını keçirmir, özünü izolyator kimi aparır. Bu belə izah olunur: natrium ( $\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) və xlor ( $\text{Cl} \dots 3s^2 3p^5$ ) atomu birləşib NaCl molekulunu əmələ gətirərkən natrium atomunun valent elektronu ( $3s^1$ ) keçir, xlor atomuna ( $3s^2 3p^5$ ) və nəticədə müsbət  $\text{Na}^+(2s^2 2p^6)$  ionu və mənfi  $\text{Cl}^- (3s^2 3p^6)$  ionu əmələ gəlir. Beləliklə, yeni elektron konfigurasiyası yaranır, natrium atomunun valent zonasında elektron çatışmır, xlor atomunun valent zonası tam dolub, orada boş energetik səviyyə yoxdur. Adi şəraitdə NaCl kristalında valent zonasında boş energetik səviyyə, keçirici zonada isə sərbəst elektron olmadığı üçün NaCl kristalı adi şəraitdə özünü izolyator kimi aparır.

## VI FƏSİL

### BƏRKFAZALI SİNTEZ

Qeyri-üzvi bərk cisimlərin sintezi bəzi hallarda birləşmələrin sinifinə, bəzi hallarda isə sintez üsuluna görə verilmişdir. Hər iki variantda ilkin komponentlər və sintez olunan maddələr kristal haldadır. Fəsilin adına uyğun olaraq götürülən və alınan maddələr ayrı-ayrı hallar müstəsna olmaqla kristal formada olur. Sintez üsulları mahiyyətə sxematik verilir. Bərk cisimlərin sintezi bütün reaksiya tipləri (ayrılma, birləşmə və əvəzetmə) üzrə aparılır.

Bu fəslin 6.4 bölməsində «Sırf bərkfazalı» sintez haqda məlumat verilir. «Sırf bərk faza» o mənada işlədilir ki, həm reaksiyaya daxil olan və həm də sintez olan birləşmə bərk fazadan ibarətdir. Sintez başlanğıc və son məhsulların ərime temperaturundan aşağıda aparılır. Sintezə təsir edən amillərdən və sintezin mexanizmindən məlumat verilir.

#### 6.1. Birbaşa sintez üsulu

Birbaşa və dolayısı sintez üsulu mahiyyətə bir-birindən fərqlənir. Dolayısı sintez üsulunda müxtəlif bərkfazalı reaksiyalardan – termiki dissosiasiya, reduksiya reaksiyalarından istifadə olunur. Dolayısı sintez üsulunun imkanları genişdir.

Birbaşa sintez üsulu ilə ən çox xalkogenidləri, arsenidləri, fosfidləri, intermetalik birləşmələri havasız şəraitdə

(vakuum şəraitində), adətən, ağzıbağlı kvarts reaktorlarda aparılır.<sup>1</sup>

Birbişə sintezdə bəsit maddələrdən-metallardan və S, Se, Te, As, P və s. istifadə olunur. Sintez, adətən, vakuumda aparılır. Vakuum latın sözü olub – boşluq deməkdir. Müasir texnikanın köməyiylə müxtəlif dərəcədə vakuum yaratmaq mümkündür. 1 mm.civə sütunundan 760 mm.civə sütununa qədər olan təzyiqlə aşağı vakuum, təzyiqlə  $10^{-3}$  mm.civə sütunu olan orta vakuum, təzyiqlə  $10^{-3}$ - $10^{-8}$  mm.civə sütunu olan yüksək vakuum hesab olunur. Sistemdə təzyiqlə orada olan molekullar yaradır, sistemin təzyiqlə molekulların sayı ilə düz mütənasibdir. Sistemdə vakuumu ölçmək üçün müxtəlif tipli vakuummetrlərdən istifadə olunur. Sintez xüsusi reaktorlarda aparılır. Reaktor, birinci növbədə, sintez üçün götürülən komponentlərlə və sintez olunan birləşmələrlə reaksiyaya girməməlidir, sintez olunan birləşməni çirkləndirməməlidir. Reaktor ilkin komponentlərə və sintez olunan birləşməyə qarşı inert (passiv) olmalıdır. Bunun üçün ən əlverişli material Au və Pt reaktorlarıdır. Ancaq Au və Pt qiymətli metallar olduğu üçün çox az hallarda istifadə olunur. Xalkogenidlər, arsenidlər, fosfidlər yüksək temperaturda sintez olunduğu üçün, reaktor odadavamlı və həm də oksidləşməyə qarşı davamlı olmalıdır. Ona görə də ən çox işlədilən material kvarts şüşə –  $\text{SiO}_2$ , qrafit və korunddur. Sözsüz ki, bu materiallar spektral təmiz olmalıdır. Bunlardan ən çox işlədiləni kvarts şüşədir. Kvars şüşənin istidən

<sup>1</sup> Metalların kükürd, selen və tellurlu birləşmələrinə xalkogenidlər deyildir.

genişlənmə əmsalı sifra yaxındır, yüksək temperaturda yumşalır, əksər materiallar kvars şüşəni islatmır, yəni kvars şüşəyə yapışmır və s. Aktiv metalların (Na, K, Ca, Sr, Ba) xalkogenidlərini kvars şüşədə sintez etdikdə metallar az da olsa oksidləşib oksid halına keçir. Alınmış metal oksidi kvars şüşəni asanlıqla aşındırır. Ona görə də aktiv metalların xalkogenidlərini sintez edərkən, kvars şüşə ilə təmasda olmamalıdır. Məsələn, CaS (Se, Te), SrS (Se, Te), BaS (Se, Te) sintez edilərkən bu üsuldən istifadə olunmuşdur. Onların sintez korund qayıqçıqda (lodkalarda) aparılmışdır.

Xalkogenidləri, fosfidləri və s. sintez edərkən oksidləşmənin qarşısını almaq üçün ərintinin üzəri şixta (qrafit toz) ilə örtülür. Bundan başqa laboratoriya şəraitində bəzi sintez təsirsiz qaz mühitində və ya hidrogen qazı mühitində aparılır. Bu üsul effektiv üsul olsa da, texnologiyası çətindir.

Qeyd etmək lazımdır ki, universal sintez üsulu yoxdur. Göstərilən üsullar buxar təzyiqli az olan birləşmələri sintez etmək üçün yararlıdır. Məsələn, InSb, AlSb, GaSb və s.

Buxar təzyiqli az olan birləşmələri sintez etmək üçün T-X (temperatur-tərkib) hal diaqramını bilmək kifayətdir. Tərkibində uçucu komponent (P, As, S, Se, Te) olan birləşmələri sintez edərkən stexiometrik tərkib pozulur.



$X=0 \div 0,1$  % təşkil edir. Burada ikifazlı sistem yaranır. İkinci fazanı «B» komponenti təşkil edir.

$$s+f=k+2$$

Burada,  $s$  – sərbəstlik dərəcəsi,  $f$  – fazaların sayı,  $k$  – komponentlərin sayıdır. Qiymətlərini yerinə yazsaq, sərbəstlik dərəcəsi  $s=2$  bərabərdir, yəni sistemdə tarazlığı pozmaq şərtilə təzyiq və temperaturu dəyişmək olar.

Dəyişəntərkibli sistemlərdə sintez aparmaq üçün P-T-X hal diaqramından istifadə etmək məsləhətdir. Divariant tarazlığı saxlamaq üçün,



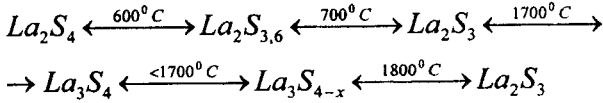
çoxzonalı (çoxtemperaturlu) qızdırıcıdan istifadə edirlər. Zonaların birində təmiz uçucu komponent yerləşdirilir ( $P=\text{const}$ ). Bəzi hallarda sintez uçucu olmayan komponentin artığında aparılır. Məsələn, InAs-indium metalının artığında sintez olunur. Bu üsul qeyri-stexiometrik tərkibdə «rintinin məhlulunda sintez» adlanır.

Birbaşa sintezdə alınan maddə təmiz olur, stexiometrik tərkibdən çıxmır və s. birbaşa sintezin çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, sintez nisbətən yüksək temperaturda gedir və başlanğıc komponentlər reaktorun materialı ilə reaksiyaya girə bilər.

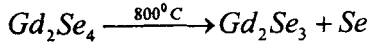
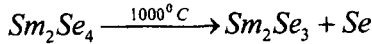
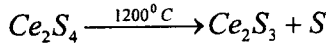
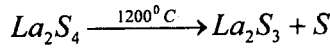
## 6.2. Dolaylı sintez üsulu

Qeyd edildiyi kimi, dolayısı sintez üsulunun imkanları və variantları genişdir, ancaq texnologiyası nisbətən çətin-dir, sintez olunan maddənin təmizliyi aşağı olur. Dolaylı sintez üsulunun variantlarından biri termiki dissosiasiya üsulu-

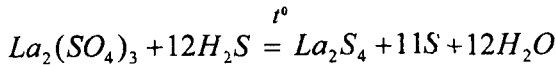
dur. Termiki dissosiasiya ya vakuumda və ya təsirsiz qazların axınında aparılır. Məsələn,



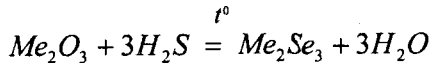
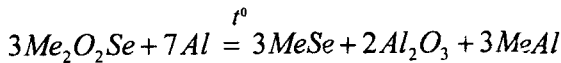
Vakuumda dixalkogenidlərdən ( $Me_2X_4$ ) üçlü xalkogenidlərin ( $Me_2X_3$ ) alınmasında istifadə olunur.



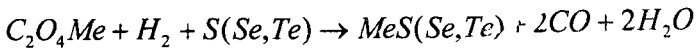
Dolayı sintez üsulundan biri də reduksiya etməkdir.



və ya



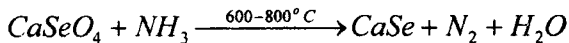
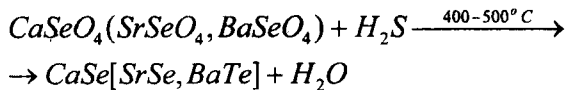
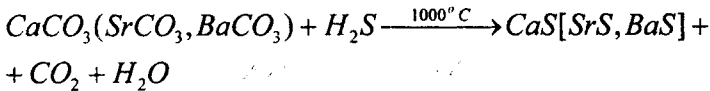
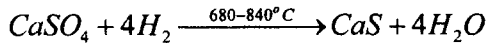
Metal oksalatları hidrogen+xalkogen qarışığı ilə reduksiya etməklə



Məsələn,



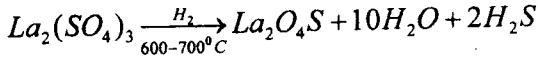
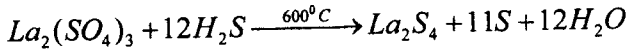
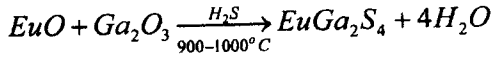
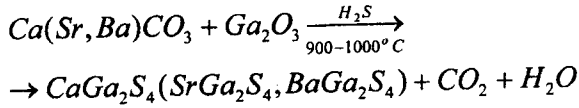
Dolayı üsul adi şəraitdə asan oksidləşən metalların qələvi, qələvi-torpaq, nadir-torpaq metalların xalkogenidlərini sintez etmək üçün əlverişli üsuldur. Bu üsulun çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, alınan xalkogenidlər ilkin maddələrlə – sulfatlarla, selenatlarla, telluratlarla, oksalatlarla, oksidlərlə, karbonatlarla, polisulfidlərlə çirklənir. Reduksiyaedici kimi, adətən,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $S_{bux.}$ ,  $Se_{bux.}$ ,  $Te_{bux.}$ ,  $C$ ,  $NH_3$ ,  $CS_2$  və s. istifadə olunur. Proses qızdırmaqla gedir. Məsələn,



Alınan məhsulun təmizliyi 60-70% təşkil edir və eyni zamanda birləşmənin stexometrik tərkibi dəyişir, belə ki,  $A^{II}X^{VI}(A^{II}-Ca, Sr, Ba; X-S, Se, Te)$  sistemin də  $A^{II}X_5^{VI}$ ;  $A^{II}X_2^{VI}$ ;  $A_2^{II}X_3^{VI}$ ;  $A^{II}X_3^V$  və s. tipli xalkogenidlər alınır.

Dolayı sintez üsulu ilə üçlü birləşmələr də sintez olunur.

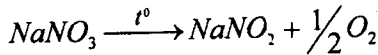
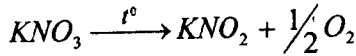




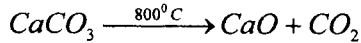
### 6.3. Bərkfazlı oksidlərin sintezi

Termiki üsulla oksidlərin alınması ən sadə və geniş yayılmış üsuludur. Başlanğıc maddə kimi müxtəlif duzlardan istifadə olunur.

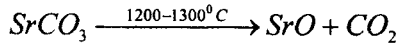
Ən çox işlədilən duz nitratlar və karbonatlardır. Ağır metalların və qələvi torpaq metalların oksidlərini almaq üçün ən çox nitratlardan istifadə olunur. Qələvi metalların nitratların közərtədikdə nitritlərə keçir. Məsələn,



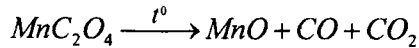
Karbonatları parçalamaqla Ca, Ni, Pb, Mg, Zn, Cd, Cu, Ca oksidlərini almaq olur.



$\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  yüksək temperaturda ( $1200-1300^\circ\text{C}$ ) parçalanır.



Aşağı oksidləri ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SnO}$  və s.) oksalatları parçalamaqla almaq olur. Məsələn,



Sulfatlar yüksək temperaturda ( $700-800^\circ\text{C}$ ) parçalandığı üçün ondan az istifadə olunur. Oksidləri almaq üçün hidrokşidlərdən də istifadə olunur. İndividual oksidlər almaq üçün –  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  hidrokşidləri termiki üsul ilə parçalayırlar. Bu hidrokşidlərin özünəməxsus parçalanma temperaturu var. Bu üsulun tətbiqi məhduddur, çünki hidrokşidlərin bəzən təmiz halda almaq olmur və ya oksidin tərkibində hidrokşid qalır.

Oksidlərin alınma texnologiyası çox sadədir. Tərkibində kristallaşma suyu saxlamayan duzları farfor və ya korunddan hazırlanmış tiqəldə mufel sobalarda közərdirlər. Qızdırmanı sürətlə aparanda duzlar müəyyən qədər uçar, ona görə də parçalanmanı yavaş-yavaş qızdırmaqla aparırlar. Tərkibində kristalhidrat saxlayan duzları –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  əvvəlcə farfor çəşkadə qurudulur.

Karbonatların parçalanması çox vaxt dənən proses olduğu üçün alınan karbon qazını hava axını vasitəsilə mühitdən çıxarırlar.

#### **6.4. Yüksək temperaturda oksidlərdən bərkfazlı birləşmələrin sintezi**

Bü üsul rus dilində «спекание» adlanır.<sup>1</sup> Oksidlərin elektrofiziki xassələrini ölçmək üçün kütlə halında bərk formada olmalıdır. Metal oksidlərini bərk halda müəyyən formada almaq üçün nitratların, karbonatların və hidrokşidlərin közərdilməsindən alınan kiçik dispers halında olan oksidlərdən istifadə olunur. Közərtmə temperaturu mümkün qədər zəif, oksidin ölçüsü mümkün qədər kiçik olmalıdır.

Laboratoriya şəraitində 10-15 q. metal oksidi farfor həvəngə töküb su və spirt ilə isladaraq diqqətlə sürtməklə toz halına salınır. Alınmış maddə – xarici görkəmi ağ maye-yə oxşar maddə, quruducu şkafda qurudulub sonra üzərinə su əlavə edib, qarışdırıb press formada 200-300 atm. təzyiqdə presləyirlər. Preslənmiş forma elektrik sobalarda lazımi temperatura qədər qızdırıb sonra sobada soyudurlar. Müxtəlif oksidlər müxtəlif temperaturda közərdilir.

*[Ferritləri aşağıdakı kimi sintez edirlər. Metal oksidlərini tələb olunan miqdarda çəkib qarışdırıb xüsusi dəyirməndə 60 dövr/dəq. sürətlə 24 saat müddətində üyüdüb, sonra dəyir-*

---

<sup>1</sup> Rus dilində bu termin «спекание» kimi işlədilir, yəni qızdırmaqla yapışdırmaq. Azərbaycan dilində də elə qəbul etmək lazımdır.

mandan çıxarıb termostatda 120-150°C nəmlik tam aradan götürülənə kimi qurudub 1 cm<sup>2</sup> sahədə 400 deşiyi olan ələkdən keçirib, narın toz arasında əlaqə yaratmaq üçün içərisinə 5-8% parafin qatıb qarışdırırlar. Qarışığı yenidən termostatda 15-20 dəqiqə 110-120°C qızdırıb yenidən isti halda həmin ələkdən keçirirlər.

*Bu üsulla hazırlanmış xammal ağız kip bağlanmış qab-lara doldurulur. Presləmə hidravlik presdə 2,5-3 kQ/cm<sup>2</sup> təzyiqdə yavaş sürətlə aparılır.*

*Presləmədən sonra nümunənin içərisində qalan parafini qovmaq üçün nümunə mufel sobaya qoyulur. Bu proses 6 saat müddətində 300-350°C aparılır. Nəhayət, nümunə yavaş-yavaş 1300°C çatdırılıb, közərdilir və yavaş sürətlə soyudulur.]*

Bərkfazlı sintez qarşıya qoyulan məqsəddən asılı olaraq müxtəlif üsullarla aparılır. Bərkfazlı sintezdə başlanğıc və alınan birləşmə ərimə temperaturuna çatdırılmır, ancaq istənilən tip birləşmələri sintez etmək olar. Şpinellər həmin tip birləşmələrdəndir. Şpinelin ilk nümunəsi Mg(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və ya MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hesab olunur (maqnezium-alüminat). Buna bənzər birləşmələrə şpinele oxşar birləşmələr deyirlər. Tərkibində iki və üçvalentli metal olan hər-hansı oksid birləşməsinə şpinel deyilir.

Bərk cisimlər adi şəraitdə bir-birilə reaksiyaya girmir, amma 1000-1500°C nəzərə çapdan dərəcədə reaksiya gedir. Məsələn, MgO ilə Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozunun qarışığı adi şəraitdə reaksiyaya girmir, 1200°C reaksiya başlayır, 1500°C temperaturda 50-60 saatdan sonra başa çatır.

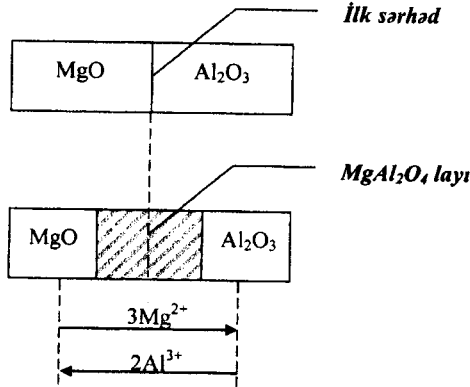
Bərkfazlı sintez temperaturdan, reaksiyaya girən kütlənin səthindən, sintez olunacaq birləşmənin ilk zərrəciyinin əmələgəlmə sürətindən, ionların diffuziya sürətindən asılıdır. Maddənin səthi onun monokristal və ya toz halında olmasından asılı olaraq geniş ölçüdə dəyişir. Məsələn,  $1\text{cm}^3$  ölçüdə, çəkisi 3,58 qram olan MgO monokristalı  $6\text{cm}^2$  və ya  $10^{-6}\text{m}^2$  sahə tutur. Əgər həmin kristalı adi aqat həvəngdə əzib toz halına salınsa, onun sahəsi  $6 \cdot 10^3\text{cm}^2$  və ya  $6 \cdot 10^{-1}\text{m}^2$  qədər böyüyür və ya MgO kimyəvi üsul ilə (çökdürmə və ya duzların parçalanması) alınsa, onda hissəciyin sahəsi daha böyük ( $600\text{m}^2$ ) olacaq. Deməli, hissəciyin ölçüsü kiçildikcə onun səthinin sahəsi artır. Reaksiyaya girən maddələrin səthi artdıqca onların təmasda olmaları da artır, bu isə reaksiyanın sürətini artırır.

Maddələrin təmasda olmalarını onları yüksək temperaturda və yüksək təzyiqlə altında həl bə halına salmaqla da artırmaq olar. Bərkfazlı sintezdə alınması nəzərdə tutulan birləşmənin ilk zərrəciyinin əmələgəlmə sürəti sintezə müsbət təsir edir.<sup>1</sup> Əgər, sintez olunacaq kimyəvi birləşmənin quruluşu ilkin birləşmələrin heç olmasa birinin quruluşuna yaxın isə onda zərrəciyin əmələ gəlməsi tez başlayır. Belə olan halda, zərrəcik həmin quruluş üzərində bitir, yeni quruluşun yaranmasına ehtiyac qalmır. Məsələn, MgO və  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn spinel quruluşuna gö-

<sup>1</sup> Rus dilində «зародыш» deyilir. Azərbaycan dilində bu dərsləkdə «zərrəcik» nəzərdə tutulur.

rə  $MgO$  quruluşuna yaxındır. Ona görə də şpinelin zərrəcikləri asanlıqla  $MgO$  üzərində əmələ gəlir.

$MgAl_2O_4$  quruluşu  $MgO$  və  $Al_2O_3$  quruluşu ilə müqayisə olunsa həm oxşarlıq və həm də fərq müşahidə olunur. Həm  $MgO$  və həm də  $MgAl_2O_4$  sıx oksigen ionlarından təşkil olunmuş kub qablaşmasından ibarətdir.  $Al_2O_3$  isə təhrif olunmuş sıx heksoqonal kub qablaşmasından ibarətdir.  $Al^{3+}$  ionu həm  $Al_2O_3$ -də, həm də şpineldə oktaedrik vəziyyətdədir.  $Mg^{2+}$  ionu  $MgO$ -də oktaedrik vəziyyətdə,  $MgAl_2O_4$  isə tetraedrik vəziyyətdədir (şəkil 6.1).



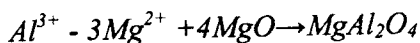
**Şəkil 6.1. Bərkfazlı reaksiyanın mexanizminin sxemi**  
 $MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$

Qeyd olunduğu kimi, adi şəraitdə  $MgO$  ilə  $Al_2O_3$  arasında qarşılıqlı təsir yaranmır. Sistem qızdırıldıqda yüksək temperaturda  $MgO$  ilə  $Al_2O_3$  təmasda olduğu nöqtədə mikroskopik hissəcik -  $MgAl_2O_4$  yaranır. Başlanğıc maddələrin quruluşu ilə sintez olunan maddənin quruluşu arasın-

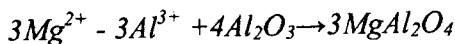
da fərq olduğu üçün mikroskopik hissəciyin əmələ gəlməsi çətinləşir. Yeni struktur quruluşunun yaranması üçün kimyəvi rabitə qırılmalı və yenisi əmələ gəlməlidir. MgO-də  $Mg^{2+}$  və  $Al_2O_3$  -də  $Al^{3+}$  ionu kristal qəfəsin tinlərində yerlərini dəyişməlidir. Bu isə müəyyən çətinliklərlə əlaqədardır.

Ancaq yüksək temperaturda bu və ya başqa ion, enerji alıb, kristal qəfəsdə öz normal vəziyyətini tərk edir. Beləliklə,  $MgAl_2O_4$  əmələ gəlməsi üçün oksigen ionu və eyni zamanda  $Mg^{2+}$  və  $Al^{3+}$  ionları sərhəd səthindən keçərək qarşılıqlı surətdə yerlərini dəyişməlidir. Elektroneytrallığı saxlamaq üçün həm  $3Mg^{2+}$  ionuna qarşı  $2Al^{3+}$  ionu diffuziya etməlidir (hər iki ionda yüklərin sayı:  $3 \times 2 = 6$ ;  $2 \times 3 = 6$  bərabər olmalıdır).  $MgAl_2O_4$  layın qalınlığı artdıqca diffuziya çətinləşir və ona görə də  $MgAl_2O_4$  əmələ gəlməsi, hətta yüksək temperaturda da zəif gedir. Şpinellərin bu əmələgəlmə mexanizminə Vaqner mexanizmi deyilir. Sərhəddə gedən reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir:

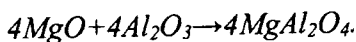
a)  $MgO/MgAl_2O_4$  sərhəddində



b)  $MgAl_2O_4/Al_2O_3$  sərhəddində



ümumiləşdirsək,

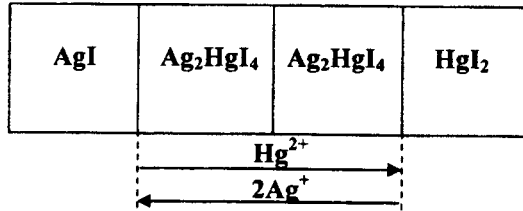


alarıq.

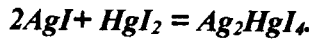
Tənlikdən görüldüyü kimi, şpinel/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sərhəddində məhsul  $\text{MgO}$ /şpinel sərhəddindən 3 dəfə çox alınır.

Bu mexanizm  $\text{MgO}$  və  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasında gedən reaksiyada da yoxlanmışdır.  $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MgFe}_2\text{O}_4$  şpinel quruluşa malikdir. Təcrübə yolu ilə müəyyən edilmişdir ki, sərhəddin sola və sağa getməsi 1:2,7 kimi, bu isə nəzəri hesablamaya (1:3) uyğundur.

Bərkfazlı sintezin mexanizmini 1936-cı ildə Vaqner və Kox  $\text{AgI}$  və  $\text{HgI}_2$  – qarşılıqlı təsirdən  $\alpha - \text{Ag}_2\text{HgI}_4$  alınmasını da tədqiq etmişlər. Müəyyən edilmişdir ki, köçən  $\text{Ag}^+$  və  $\text{Hg}^{2+}$  kationların sayı uyğun olaraq 0,94 və 0,06 təşkil edir, yəni, elektrikkeçiricilikdə, demək olar ki, ancaq kationlar iştirak edir (şəkil 6.2).



**Şəkil 6.2. Bərkfazlı reaksiyanın mexanizminin sxemi**



Bu reaksiya mexanizmini Vaqner şpinellərin, ferritlərin oksidlərdən əmələgəlmə reaksiyası üçün də tətbiq etmişdir.

1965-ci ildə Xolt stabil oksigen izotopundan ( $\text{O}^{18}$ ) istifadə edərək  $\text{CoO}$  və  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –oksidlərindən  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  şpineli sintez etmiş və reaksiya mexanizmini öyrənmişdir.



### 7.1 BƏRK CİSİMLƏRDƏ FAZA TARAZLIĞI

Bərk cisimlərin, eləcə də onlardan təşkil olunmuş sistemlərin xassələrini öyrənmək, xassə ilə tərkib arasında asılılığı ifadə etmək üçün hal diaqramlarından istifadə edirlər. Hal diaqramı faza keçidi temperaturunun tərkibdən asılılığını qrafiki şəkildə göstərir. Hal diaqramı faza keçidlərinin şəraitini sadə və başa düşünlən, yığcam formada ifadə edir, bərk cisimlərin qarşılıqlı təsirindən alınan müxtəlif fazaların tərkibi, quruluşu və fiziki xassələri arasında olan qanunauyğunluqları müəyyən edir. Bərk cisimlərin hal diaqramı fiziki–kimyəvi analiz (FKA) üsulu ilə öyrənilir. FKA üsulunun özünəməxsus məvhumları, ifadələri, anlayışları məlumdur. Bu məvhumları, ifadələri, üsulları mənimsəmək vacibdir.

**Fazalar qaydası.** Faza diaqramının prinsipial əsasları, fundamental qanunauyğunluqları Gipsin fazalar qaydasına əsaslanır. Fazalar qaydası termodinamiki nəticələri nəzərə almadan empirik formada hal diaqramını təsdiq edir. Fazalar qaydası termodinamiki tarazlıq halında və eyni zamanda termodinamiki tarazlıqda olmayan hallarda da tətbiq oluna bilər. Fazalar qaydası hal diaqramını qurmağı asanlaşdırır. Fazalar qaydası

$$f+s=k+2$$

formulu ilə ifadə olunur. Burada  $f$  –fazaların sayı,  $s$  –sərbəstlik dərəcəsi,  $k$  –sistemi təşkil edən komponentlərin sayı, tənlikdə olan «2» isə sərbəst dəyişən parametrlərin (təzyiq və temperatur) sayı,  $f$  - sistemin homogen hissəsidir, faza adlanır, səthcə bir–birindən ayrılır, mexaniki üsulla bir–birindən ayırmaq olur. Hər bir faza daxilən homogenidir. Məsələn, ayrı–ayrı  $CaCO_3$  və  $SiO_2$  kristal fazalar bir–birindən seçilir. Bunlar müxtəlif tərkibə, quruluşa və xassəyə malik müxtəlif fazalardır. Bərk cisimlər eyni kimyəvi tərkibli müxtəlif kristal qarışıq da əmələ gətirə bilər ki, buna da polimorfizm deyilir. Məsələn, qeyd olunduğu kimi,  $In_2Se_3$  eyni zamanda müxtəlif fiziki–kimyəvi xassəyə malik  $\alpha$  –,  $\beta$  –,  $\gamma$  – və  $\delta$  – $In_2Se_3$  formasında mövcuddur. Bərk məhlullar da, məsələn,  $Pt - Au$ ,  $Cu - Ni$ ,  $\alpha - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  eyni kristal quruluşa malikdirlər və yüksək temperaturda qeyri-məhdud bərk məhlul əmələ gətirirlər.  $Cu - Ni$  qarşılıqlı təsirdən istənilən nisbətdə həmişə homogen faza əmələ gəlir, bu vaxt tərkib dəyişir, ancaq faza dəyişmir.

Bərk aqreqat hala nisbətən maye halda ayrı–ayrı homogen fazaların sayı azdır. Məsələn,  $Na_2O - SiO_2$  sisteminə yüksək temperaturda maye halda  $Na_2O$  və  $SiO_2$  bir–birilə tam həll olub, birləşən natrium silikat ərintisi əmələ gətirir. Kristal halda fazaların sayı artır. Qaz fazada fazaların sayı maksimum bir olur. Məsələn, qaz qarışığında təbəqələnmə məlum deyil. Fazalar qaydasında komponent məvhumunu təyin etmək bir qədər çətindir. Sistemi təşkil

edən maddələrin sayı elə komponentlərin sayı deməkdir. Suyun hal diaqramını qurarkən, sistem ancaq sudan ibarət olduğu üçün bu birkomponentli sistem hesab olur.

$$f+s=k+2$$

burada  $f$  – fazalar sayını,  $s$  – sərbəstlik dərəcəsinə,  $k$  – komponentlərin sayını göstərir. Su sistemində  $k = 1$  olduğu üçün su üçün fazalar qaydası  $f+s=1+2$  formasında yazılır. Kükürdün hal diaqramını qurarkən nəzərə almaq lazımdır ki, sistem birkomponentlidir, fazalar qaydası  $f+s=1+2$  formasında yazılır.

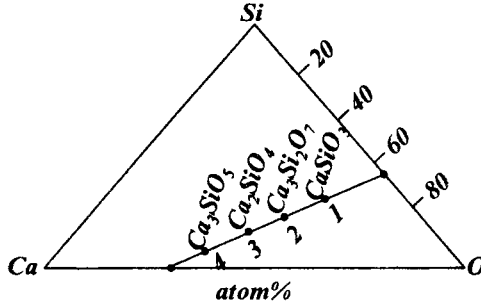
$Pt - Au$ ,  $Cu - Ni$  sistemində iştirak edən maddələrin sayı ikidir, komponentlərin sayı da ikiye bərabərdir. Fazalar qaydası  $f+s=2+2$  formasında olur.

Kalsium əsasında olan silikatlar  $CaO$  ilə  $SiO_2$  müxtəlif nisbətdə birləşməsindən alınır:



Burada üç element -  $Ca$ ,  $Si$  və  $O$  iştirak edir, amma sistem ikikomponentli sistemdir.

$CaO$  ilə  $SiO_2$  arasında da olan tərkib üçlü sistemin binar (yəni ikikomponentli) kəsiyini əmələ gətirir (şəkil 7.1).



**Şəkil 7.1**  $CaO - SiO_2$  binar sistemi.

Diaqramda qeyd olunan 1, 2, 3, 4 rəqəmləri silikatları:  $CaSiO_3$ ,  $Ca_3Si_2O_7$ ,  $Ca_2SiO_4$ ,  $Ca_3SiO_5$  birləşmələrini göstərir.

$MgO$  -ərimə temperaturuna ( $2700^\circ C$ ) kimi özünü birkomponentli sistem kimi aparır, çünki  $MgO$  tərkibi həmişə sabitdir.

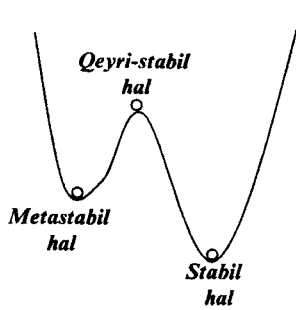
## 7.2 Tarazlıq

Düzgün hal diaqramı, ancaq tarazlıq şəraitində qurula bilər. Təcrübədə sistemin tarazlıqda olmasını dəqiqləşdir-mək çətindir. Çünki sistemdə faza keçidləri müxtəlif tempe-raturda gedir. Faza keçidləri qızdırma və soyumanın sürə-tindən asılı olur. Məsələn, metalı əridərkən əgər qızdırma sürətlə aparılırsa, metal öz məlum ərimə temperaturundan yuxarı temperaturda əriyir və ya soyumanı sürətlə aparanda

metal özünün məlum donma temperaturundan aşağı temperaturda donur. Qızma və soyuma yavaş aparılırsa, onda faza keçidləri tarazlıq temperaturuna uyğun gəlir. Tarazlıq vəziyyəti heterogen tarazlıq adlanır, heterogen tarazlıqda maye və bərk faza tarazlıqda olur. İki və ya daha artır fazanın tarazlıqda olması üçün hər fazanın daxili homogen olmalıdır. Bu o deməkdir ki, fazanın daxili enerjisi minimum olmalıdır. Fazanın bütün həcmində kimyəvi tərkib eyni olmalı, atom və molekul bir-birilə tarazlıq vəziyyətində olmalı, kristal fazalarda daxili gərginlik olmamalıdır.

Metastabil halın diaqramında həqiqi tarazlıq olmur. Kristal fazaların qarşılıqlı təsiri və ya şüşənin kristallaşması bir neçə mərhələdən ibarət olur. Tarazlıq halı çox yavaş gəlir. Tarazlıq halında sistemin sərbəst enerjisi həmişə minimum olur. Sxematik olaraq sistemin metastabil, qeyri-stabil və stabil halı şəkil 7.2 göstərilmişdir. Tarazlığın yaranıb-yaranmaması, ona görə meydana çıxır ki, tarazlığa uyğun gələn minimum sərbəst enerjiden əlavə başqa minimum sərbəst enerji də yaranır. Bəzən elə olur ki, metastabil haldan stabil hala keçmək üçün enerji səddi elə böyük olur ki, o səddi aşmaq olmur. Otaq şəraitində almazın qrafitə nisbətən metastabil halı bu xarakterlidir. Almazın qrafitə keçmə enerjisi səddi (aktivləşmə enerjisi) o qədər böyükdür ki, başqa şəraitdə əmələ gələn almaz kinetik cəhətcə stabildir. Termodinamiki cəhətdən metastabil olsa da, termodinamiki mənada qeyri-stabil vəziyyət şəkil 7.2 göstərilmişdir. Energetik səddin təpəsində yerləşən şar balaca təsir nəticəsində bu və

ya başqa tərəfə düşə bilər. Göründüyü kimi qeyri-stabil hal-dan stabil hala və ya metastabil hala düşməsi üçün aktivləşmə enerjisində ehtiyac yoxdur.



**Şəkil 7.2. Metastabil, qeyri-stabil və stabil halların qrafiki izahı.**

Qeyri-stabil hal az rast gəlinir. Məsələn,  $C-Fe$  sisteminə  $Fe_3C$  bərk faza əmələ gəlir, ancaq həqiqi tarazlıq yaranan kimi  $Fe_3C$  karbona və dəmirə parçalanır. Ancaq parçalanma sürəti çox kiçikdir, ona görə də,  $Fe_3C$  metastabil faza adlanır. Tez parçalanan maddə isə qeyri-stabil adlanır. Metastabil məvhumu nisbi məvhumdur.

### 7.3. Birkomponentli sistemlər

Birkomponentli sistemlərdə sərbəst dəyişən, ancaq temperatur və təzyiq olur, fazanın tərkibi dəyişmir. Fazalar

qaydasına görə

$$f + s = 1 + 2$$

$$f = 1; s = 2$$

sistemin sərbəstlik dərəcəsi  $s = 2$  bərabərdir, yəni fazanın sayını dəyişməmək şərtilə təzyiqli və temperaturu bir-birindən asılı olmayaraq dəyişmək olar. Belə sistemlər bivariant (bi – iki deməkdir) sistem adlanır, bivariant sistemdə fazanın sayı  $f = 1$  bərabərdir. Əgər sistem ikifazlı isə  $f = 2$

$$f + s = k + 2$$

$$f = 2; k = 1$$

$$2 + s = 1 + 2; s = 1$$

ikifazlı birkomponentli sistemdə sərbəstlik dərəcəsi  $s = 1$ , yəni fazaların sayını dəyişməmək şərtilə ya temperaturu və ya təzyiqli dəyişmək olar.  $s = 1$  olan sistem **monovariant** sistem adlanır. Əgər birkomponentli sistemdə üç faza tarazlıqdadırsa, onda  $f = 3$

$$s + f = k + 2$$

$$s + 3 = 1 + 2$$

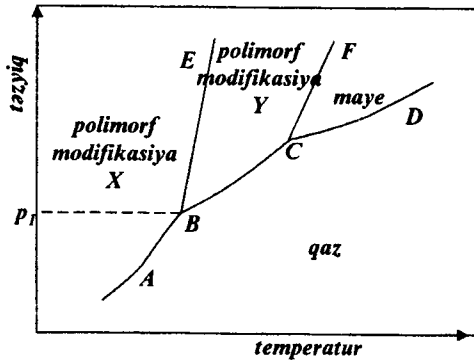
$$s = 0$$

olar.

Üçfazlı sistemdə sərbəstlik dərəcəsi  $s = 0$ , yəni tarazlığı saxlamaq şərtilə heç bir parametri dəyişmək olmaz.

$s = 0$  sistem **nonvariant** sistem adlanır. Deməli,  $s = 1$  monovariant (yəni bir),  $s = 2$  bivariant (yəni iki) və  $s = 0$  nonvariant (yəni sıfır) sistem adlanır.

Qrafiki şəkildə birkomponentli sistemdə fazalar nisbəti şəkil 7.3 verilmişdir.



**Şəkil 7.3. Təzyiq –temperatur koordinatında birkomponentli sistemin faza tarazlığı.**

Koordinat oxlarında sərbəst dəyişən (təzyiq və temperatur) göstərilmişdir. Şəkildə iki kristal faza – modifikasiya ( $X, Y$ ), maye faza və qaz fazası verilmişdir.

BE əyrisi  $X$  və  $Y$  polimorf modifikasiyanın sərhədini göstərir, xətt üzrə fazaların sayı  $f = 2$  sərbəstlik dərəcəsi  $s = 1$  bərabərdir.

FC əyrisi kristal polimorf modifikasiya ilə mayenin tarazlıq əyrisini göstərir. Burada da,  $f = 2$ ,  $s = 1$  bərabərdir.

AB, BC əyriyə  $X$  və  $Y$  polimorf modifikasiyanın bu-



xar fazası ilə tarazlığı göstərir.  $f = 2$ ,  $s = 1$  bərabərdir.

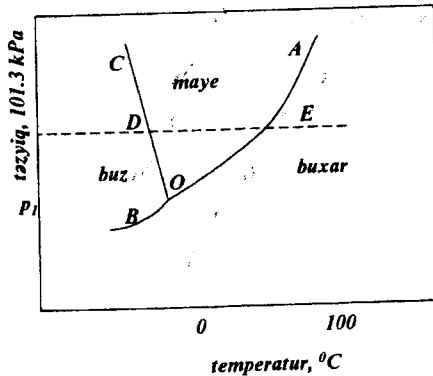
CD əyrisi maye və buxarın tarazlıq əyrisidir.  $f = 2$ ,  $s = 1$ . Şəkildən görüldüyü kimi,  $X$  modifikasiyası tarazlıq şəraitində əriyə bilməz, çünki  $X$ -kristal sahəsi maye sahəsilə sərhəd deyil. Temperatur artdıqda  $X$  modifikasiya ancaq, süblimasiya edə bilər və ya  $Y$  - modifikasiyaya keçə bilər.

Şəkil 7.3 ümumi hal üçün birkomponentli sistemin hal diaqramıdır.

Xüsusi hal üçün bir komponentli sistemin hal diaqramı kükürd misalında (şəkil 2.7) ətraflı verilmişdir.

#### 7.4. Suyun hal diaqramı

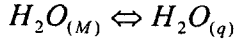
Su birkomponentli sistemdir; onun hal diaqramı üç əyridən ibarətdir (şəkil 7.4)



Şəkil 7.4. Normal atmosfer təzyiqində suyun hal diaqramı.

Əyriilər (OB, OC, OA) üç fazanın (maye, bərk və buxar) sahələrini göstərir. OA əyrisi maye ilə buxar fazasının

sərhədini göstərir, OA əyrisi üzrə



bir-birilə tarazlıqda olur. OA əyrisi tarazlıq və ya qaynama əyrisi adlanır.  $f = 2$ ,  $s = 1$  bərabərdir. OA əyrisi üzrə tarazlığı saxlamaq şərtilə ancaq ya temperaturu və ya təzyiqi dəyişmək olar. OA-əyrisi monovariant əyridir. AO əyrisindən aşağı və sağa buxar fazanı göstərir. OC-əyrisi kristal ilə maye fazanın sərhədini göstərir, bu əyri üzrə  $H_2O_{(kr)} \Leftrightarrow H_2O_{(m)}$  bir-birilə tarazlıqdadır. OC əyrisi ərimə əyrisi adlanır və  $f = 2$ ,  $s = 1$  bərabərdir. OC əyrisi də monovariant əyridir. OB əyrisi süblimasiya əyrisi adlanır, bu əyri üzrə  $H_2O_{(kr)} \Leftrightarrow H_2O_{(b)}$  tarazlıqdadır.

Bütün üç əyri (OA, OB, OC) «O» nöqtəsində kəsişir. Bu nöqtədə üç faza: kristal (buz), maye  $H_2O_{(m)}$  və  $H_2O_{(b)}$  kəsişir və tarazlıqda olurlar. «O» nöqtəsi üçlü nöqtə adlanır.  $f = 3$ ,  $s = 0$  nonovariant nöqtədir.

Hal diaqramında D nöqtəsi buzun əriməsi və ya suyun donmasını, E nöqtəsi suyun qaynamasını göstərir.

DE üfüqi xətt suyun qaynamasını və soyumasını göstərir.

### 7.5. İkikomponentli sistemlərdə faza tarazlığı

Adi şəraitdə sabit təzyiqdə təmiz metallarda izotermiki faza keçidi baş verir, yəni ərimə eyni bir temperaturda

baş verir. İzotermiki faza keçidi bəzən ərintilərdə də baş verir. Ancaq ərintilərdə çox vaxt faza keçidi müəyyən bir temperatur intervalında olur. Məsələn, ərintilərdə ərimə müəyyən bir aşağı temperaturda başlayır, başqa bir yüksək temperaturda qurtarır.

Bu temperaturlar arasında ərinti maye və bərk faza qarışığından ibarət olur. Bununla bərabər tez-tez izotermiki və politermiki faza keçidlərinə rast gəlmək olur. Ni-Cu sisteminə faza keçidi politermiki keçiddir. Ni-Cu sistemi tipik ikikomponentli sistemdir (şəkil 7.5). Hal diaqramında ərintinin tərkibi absis oxunda, temperatur isə ordinatda, selsi (°C) ilə verilmişdir. Hal diaqramını qurarkən, adətən, 100 dərəcəli temperatur şkalasından istifadə olunur. Ərintinin tərkibi əsasən kütlə faizi və ya atom faizi ilə göstərilir. Qatılığın ifadəsi hal diaqramının görünüşünə təsir etmir.

Kütlə faizindən atom kütləsi faizinə və ya əksinə, aşağıdakı düstur üzrə keçmək olur.

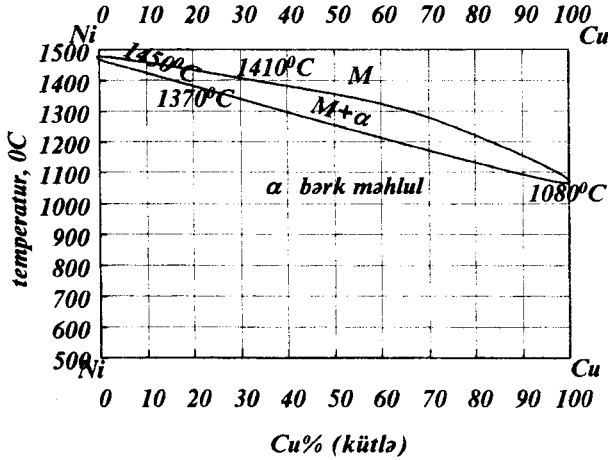
$$\text{atom kütləsi}\%X = \frac{(\text{kütlə}\%X)(\text{atom kütl. X})}{(\text{kütlə}\%X)(\text{atom kütl. X}) + (\text{kütl.}\%Y)(\text{atom kütl. Y})} 100$$

$$\text{kütl}\%X = \frac{(\text{atom}\%X)(\text{atom kütl. X})}{(\text{atom}\%X) + (\text{atom}\%Y)(\text{atom kütl. Y})} 100$$

Burada X və Y ərintini təşkil edən komponentlərdir.

Diaqramda misin ərimə (1080°C) və nikelin (1450°C) ərimə temperaturundan ibarət iki əyri verilmişdir.

Yuxarı əyri likvidus əyrisi adlanır və mayelərin qatılığının donmasını göstərir.



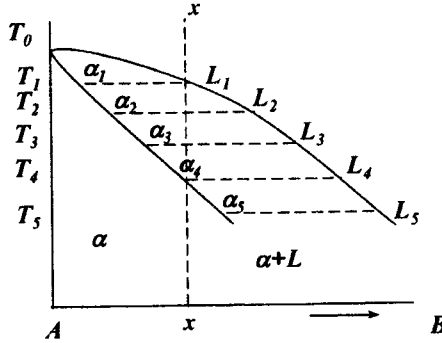
**Şəkil 7.5. Ni-Cu ərintisinin faza tarazlığı.**

Aşağı əyri solidus əyrisi adlanır, qızdırma zamanı ərintinin əriməsinin başlanğıcını göstərir. Likvidus əyrisindən yuxarıda olan bütün sahə maye fazadan ibarət olur və M ilə göstərilir. Solidus əyrisindən aşağı olan sahə bərk fazadan ibarət olur və  $\alpha$  ilə işarə olunur. İki əyri arasında bərk və maye faza olur. M+ $\alpha$  ilə göstərilir. Əyri üzərində 1370°C ərintinin ərimə temperaturunun başlamasını, 1410°C isə ərintinin əriyib qurtarmasını göstərir.

## 7.6. Likvasiya

Təcrübədə bərkimənin «tarazlıq» vəziyyəti yaranmır. Çünki fazaların tarazlıq vəziyyətinin yaranması üçün uzun

vaxt tələb olunur. Tarazlıq A və B atomlarının diffuziyası ilə baş verir (şəkil 7.6).



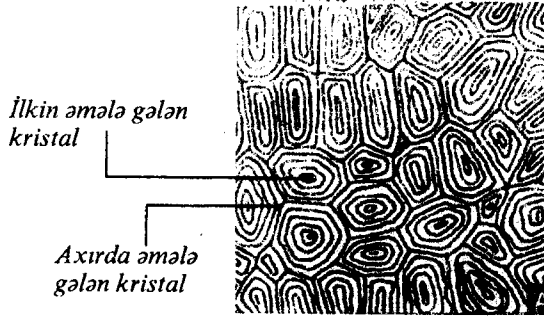
Şəkil 7.6. Likvasiya əyrisi.

Diffuziya bərk fazada yavaş getdiyindən həqiqi tarazlığın yaranması üçün soyuma çox yavaş getməlidir. Əgər soyuma adi qaydada gedərsə, ərintidə tarazlıq halı alınmır.

Bərk fazada tarazlıq halına uyğun bircinsli faza yaranmır, bircinsli tarazlıq halı, ancaq maye fazada yarana bilər. X tərkibli ərinti  $T_1$  temperaturuna kimi soyudularsa, onda  $\alpha_1$  kristal çökür.  $T_2$  temperaturunda mayenin tərkibi  $L_2$ -yə kimi dəyişir və  $\alpha_2$  kristal çökür.

$T_3$  temperaturunda mayenin tərkibi  $L_3$ -yə kimi dəyişir və  $\alpha_3$  kristal çökür və s. Ərintilərin bərkiməsi yüksəktemperaturlu komponentdən ibarət kiçik kristalların əmələ gəlməsilə başlayır. Bu kristalların ətrafında aşağıtemperaturlu komponentin təbəqələri çökür. Ərinti tam bərkliyəndən sonra likvasion quruluş əmələ gəlir və mərkəz yüksəktem-

peraturlu komponentdən ibarət olur (şəkil 7.7).



**Şəkil 7.7. Homogenləşməmiş Ni-Cu (70% Ni və 30%Cu) ərintisində likvasiya x100.**

Likvasiya quruluşu ərintilərdə təkrar olunur. Cilalanmış səthdə oxşar, qanunauyğun fiqurlar alınır. Nikel ilə zəngin olan, homogenləşməmiş ərintinin mikroşlifindən nikel metalı ağ rəngdə, mis metalı isə tutqun boz rəngdə alınmışdır (şəkil 7.8).

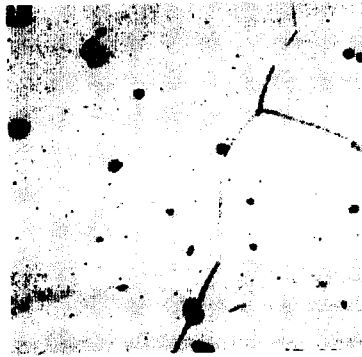


**Şəkil 7.8. Homogenləşməmiş Cu-Ni ərintisinin mikroquruluşu. Ni ilə zəngin ərinti açıq-boz, mis ilə zəngin ərinti tutqun boz rəngdədir x100.**

### 7.7. Homogenləşmə

Çox vaxt likvasion quruluş əhəmiyyət kəsb etmir, onu yüksək temperaturda homogenləşdirirlər. Likvasiyanı aradan götürmək üçün ərintinin tərkibi tarazlaşdırılır və homogenləşdirilir. Məlum bir şəraitdə (yüksək temperaturda) diffuziya nəticəsində ərinti homogenləşdirilir. Bərk fazada diffuziya ərimə temperaturuna yaxın temperaturda sürətlə gedir.

Məlum olmuşdur ki, ərintilərdə temperatur hər  $50^{\circ}\text{C}$  aşağı düşdükdə diffuziyanın sürəti iki dəfə azalır. Homogenləşmə temperaturu solidus əyrisinə yaxın olmalıdır. Temperatur aşağı olduqda diffuziya yavaş gedir, homogenləşmə üçün çox vaxt tələb olunur. Homogenləşmədən sonra mikroquruluşda likvasiya görünür (şəkil 7.9).



*Şəkil 7.9. Homogenləşmiş Cu-Ni ərintisinin mikroquruluşu.*

Homogenləşmə nəticəsində homogen tarazlıq yaranır, homogen faza keçidi müşahidə olunmur.

### 7.8. İkikomponentli kondensləşmiş evtektik sistem

İkikomponentli sistemlərdə sərbəst dəyişənlərin sayı (təzyiq, temperatur, tərkib) üçə bərabərdir. Əksər bərk cisimlərdə buxar təzyiqi, hətta geniş temperatur intervalında aşağı olur. Bütün proses atmosfer təzyiqi şəraitində aparılır, buxar faza nəzərə alınmır, təzyiq sərbəst dəyişən kimi götürülmür. Məsələn,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  sistemində həddən artıq yüksək temperaturda, hətta maye fazada buxar təzyiqi atmosfer təzyiqilə müqayisədə o qədər azdır ki, onu heç nəzərə almaq olar.

Təcrübi olaraq buxar təzyiqi olmur. Belə hal çox sistemlərdə rast gəlir. Bu cür sistemlər kondensləşmiş sistemlər adlanır. Bu sistemlər üçün fazalar qaydası aşağıdakı kimi yazılır:

$$f+s=k+1$$

fazalar qaydasına görə  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  ibarət bərk məhlul bivariant sistemdir.

$$f+s=k+1$$

$$k=2 (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ və } \text{Cr}_2\text{O}_3), f=1; 1+s=2+1; s=2;$$

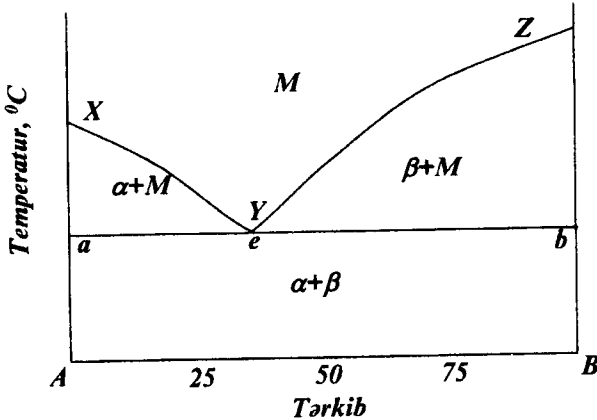
sərbəstlik dərəcəsi (temperatur və tərkib) ikiye bərabərdir.

Binar sistemlərin hal diaqramını qurarkən tərkib üfqi xətt üzrə temperatur isə şaquli xətt üzrə göstərilir. Sistemin hal diaqramını qurmaq üçün diferensial termiki analiz (DTA), rentgen faza analiz (RFA) və mikroskopik analiz üsullarından istifadə olunur. Bunlardan ən çox istifadə olu-



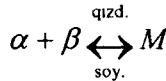
nan termiki analiz üsuludur. FKA üsulların nəticələrinə əsasən sistemin faza keçidlərin temperaturdan asılılıq qrafiki qurulur ki, buna da tərkib-temperatura (T-X) hal diaqramı deyilir. Burada T-temperaturu, X-isə tərkibi göstərir. Hal diaqramını qurmaq üçün iki təmiz maddə (A və B) götürüb onlardan müxtəlif tərkibdə nümunə hazırlayıb əridilir və sonra yavaş-yavaş soyudub bərkimə temperaturunu cihaz vasitəsilə qeyd edirlər.

İkikomponentli kondensləşmiş sistemlərdə evtektik tip ən sadə hal diaqramıdır. Bu sistemlərdə bərk halda birləşmə və bərk məhlul əmələ gəlmir. Burada A və B komponentlərdən ibarət kristal faza əmələ gəlir. Yüksək temperaturda A və B komponentlərin bütün qatılıq nisbətində maye halında birləşməli məhlul əmələ gəlir və M ilə işarə olunur (şəkil 7.10).



Şəkil 7.10. Sadə evtektik hal diaqramı.

Diaqramda  $XYZ$  əyrisi likvidus,  $aeb$  xətti isə solidus əyrisi adlanır,  $aeb$  xətti eyni zamanda evtektik reaksiyanın izoterması adlanır. Müəyyən temperatur intervalında diaqramda kristal ( $A$  və  $B$ ) faza ilə maye fazanın qarışığından ibarət sahə yaranır ( $\alpha+M$  və  $\beta+M$ ). Maye sahə ( $M$ ) birfazalıdır. ( $f=1$ ) və sistem bivariant sistemdir ( $s=2$ ).  $XYZ$  əyrisindən yuxarı sistem bircinsli maye məhluldan ibarətdir. Soyuma zamanı məhlul  $XYZ$  əyrisi üzrə kristallaşır, kristallaşma zamanı birinci olaraq ya  $A$  komponent ya da  $B$  komponent çökür ( $\alpha$  və  $\beta$  faza). Buna da birinci kristallaşma deyilir. Adətən, birinci kristallaşan ərimə temperaturu aşağı olan komponent olur, yəni  $A$  komponenti kristallaşır. Likvidus əyrilərinin kəsişdiyi nöqtədə ( $e$ ), bütün maye faza tam kristallaşır ki, buna da evtektik nöqtə və ona uyğun gələn temperatur isə evtektik temperatur deyilir. Evtektik temperatur sistemdə ən aşağı kristallaşma nöqtəsidir. Evtektik nöqtə, adətən, ərimə temperaturu az olan komponentə yaxın olur. Evtektik ərinti qızdırıldıqda evtektik nöqtədə  $\alpha$  və  $\beta$  fazaları ( $a$ ,  $b$  tərkib) arasında reaksiya gedir və maye faza əmələ gəlir.



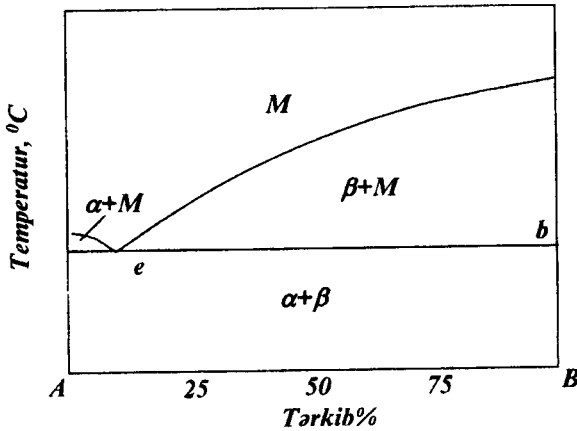
Evtektik ərintilərdə ( $a$  və  $b$  tərkib) ərimə və bərkimə izotermikdir, yəni proses sabit temperaturda gedir. Evtektik ərintilərin əriməsi inkonqruentdir, yəni maye və bərk fazanın tərkibi dəyişir. Soyuma zamanı hər iki bərk faza ( $\alpha$  və  $\beta$ ) eyni zamanda çökür. Evtektik donmada likvasiya baş

vermir, çünki donma izotermik prosesdir. Evtetik izotermasına görə (*aeb* tərkibə)  $\alpha$  və  $\beta$  fazaların nisbi tərkibini təyin etmək olur.

$$\% \alpha = \frac{eb}{ab} 100 \approx 40\%$$

$$\% \beta = \frac{ae}{ab} 100 \approx 60\%$$

Evtetik nöqtə bəzən A və B komponentinə o qədər yaxın olur ki, onu praktiki olaraq tutmaq olmur. Bu evtektikaya cırlaşmış evtektika deyilir (şəkil 7.11).



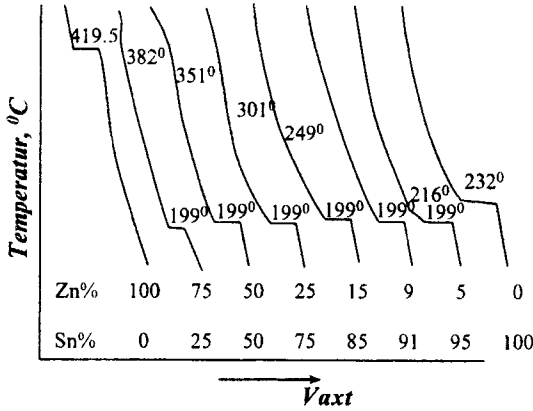
**Şəkil 7.11. Qismən cırlaşmış evtektik sistem.**

Təcrübi olaraq Zn-Sn hal diaqramını qurarkən müxtəlif nisbətdə

Zn%	100	75	50	25	15	9	5	0
Sn%	0	25	50	75	85	91	95	100

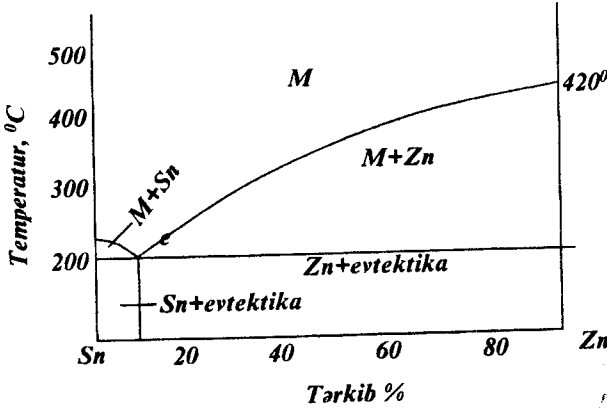
5 qram hesabı ilə metal Zn və Sn analitik tərəzidə  $10^{-3}$  qram dəqiqliklə çəkib kvarts ampulaya keçirib 0,0031 kPa qədər havasızlaşdırıb, sonra ampulanın ağzını oksigen qaz lampası ilə bağlayırlar.

Ampulanı qızdırıcıya yerləşdirib 450-500°C kimi qızdırıb, sonra istilik sistemindən ayırıb, otaq temperaturuna kimi soyudulur. Bu üsul ilə sintez olunmuş nümunələr sonra DTA, RFA və mikroskopik analiz üsulları ilə tədqiq olunur (şəkil 7.12).



Şəkil 7.12. Zn-Sn ərintisinin termografik analizi.

DTA, RFA və mikroquruluş analizin nəticələrinə əsasən Zn-Sn hal diaqramı qurulur (şəkil 7.13). Hal diaqramından görüldüyü kimi, maye halda metallar bir-birində tam həll olur, bərk halda isə həll olmur, minimum temperaturda (200°C) evtektik qarışıq əmələ gəlir.

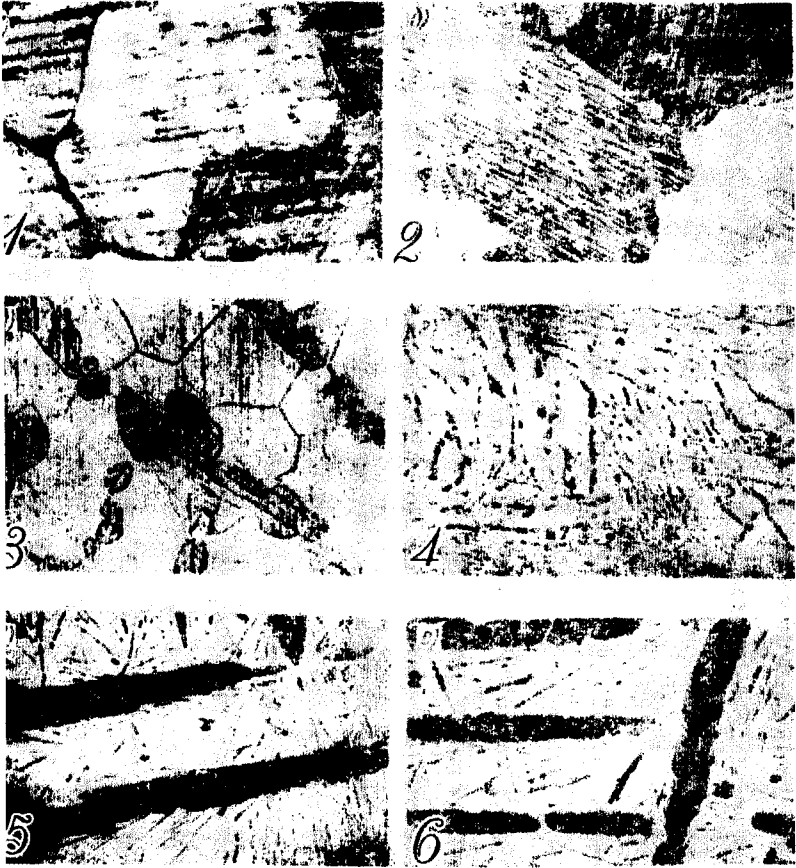


**Şəkil 7.13. Zn-Sn evtektik sistemin hal diaqramı.**

Ərintini yavaş-yavaş soyutduqda tərkibdən asılı olaraq Zn və ya Sn kristallaşır. Məsələn, tərkibində 60% Zn və 40% Sn olan ərintini soyutduqda Zn kristalları ayrılır. Ərintidən Zn kristalları ayrıldıqca ərinti Sn ilə zənginləşir, ərintinin kristallaşma temperaturu aşağı düşür.

Evtektik nöqtədə (92%Sn və 8%Zn) ərinti bütövlükdə bərk hala keçir. Hal diaqramını qurarkən eyni zamanda mikroquruluş analiz üsulundan da istifadə olunur. Mikroquruluş analizin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, mexaniki üsulla nümunənin səthi cilalanıb, parlaq güzgü halına salınır, nümunənin səthi kimyəvi maddələrlə (məsələn, duru turşu ilə) aşkarlanıb mikroskop altında tədqiq olunur. Aşkarlanmış quruluşlar

müxtəlif formada olurlar (şəkil 7.14).



**Şəkil 7.14. 1-texniki təmiz qalay, 2-texniki təmiz sink, 3-evtetikaya qədər olan ərinti ( $5\%Zn+95\%Sn$ ), 4-evtetik ərinti ( $92\%Sn+8\%Zn$ ), 5-evtetikadan sonra olan ərinti ( $15\%Zn+85\%Sn$ ), 6-evtetikadan sonra olan ərinti**

(25%Zn+75%Sn).

Burada (1,2) tarazlıqda olan iri zərrəcik, (3) evtektikaya qədər olan ərintinin (5%Zn+95% Sn) mikroquruluşu əks olunmuşdur. Struktura Sn kristallarından və evtektikadan ibarətdir. Evtektika Sn-kristallarının sərhədi üzrə yerləşmişdir.

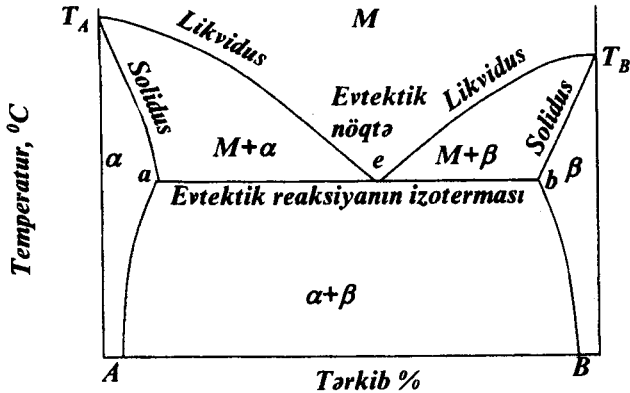
(4) evtektik ərintinin (92%Sn+8%Zn) mikroquruluşu əks olunmuşdur. Quruluş Zn və Sn kristallarının qarışığından ibarət olan evtektikadan ibarətdir. (5-6) evtektikadan sonra olan ərintinin (25%Zn+75%Sn) mikroquruluşu əks olunmuşdur. Struktur Zn kristalından (qara kristallar) və onu əhatə edən evtektikadan ibarətdir.

### 7.9. İkikomponentli məhdud bərk məhlul əmələ gətirən evtektik sistem

Evtektik sistemdə hər iki komponentin (A və B-nin) ərimə temperaturu aşağı düşür (şəkil 7.15). Likvidus əyrisi minimum temperaturdan keçir. Həmin temperatur minimumu evtektik nöqtə adlanır, maye faza istənilən nisbətə həll olur, bərk fazada isə həllolma məhduddur. Hal diaqramında iki bərk faza ( $\alpha$  və  $\beta$ ) göstərilmişdir. Bu fazalar A və B-nin əsasında bərk məhlul adlanır. Həllolma məhdud olduğu üçün termin kimi «məhdud bərk məhlul» adlanır, çünki onlar müəyyən bir sahəni əhatə edir. Bundan başqa, bu fazalar ilkin bərk məhlul adlanır. «İlkin» termini o mənada işlədilir ki, hal diaqramının orta hissəsindən yox, hal dia-

qramının başlanğıcında yerləşir. Bu bərk məhlul əvəzetmə bərk məhlul və ya daxilolma bərk məhlul ola bilər. Hal diaqramında üç ikifazlı sahə göstərilmişdir:  $M+\alpha$ ,  $M+\beta$  və  $\alpha+\beta$ . Bütün cəhətlərinə görə  $M+\alpha$  və  $M+\beta$  sahələri ekvivalentdir. Bu üç ikifazlı sahə xüsusi konod ( $aeb$ ) ilə evtektik temperaturda:  $\alpha$ -faza «a» nöqtəsində, maye «e» nöqtəsində və  $\beta$ -faza «b» nöqtəsində mövcud olurlar. Bu xətt ( $aeb$ ) evtektik xətt və ya evtektik reaksiyanın izoterması adlanır.

«e» nöqtəsində eyni zamanda iki bərk faza maye ilə tarazlıqda olur və ən aşağı temperatūra uyğun gələn tərkibdir.



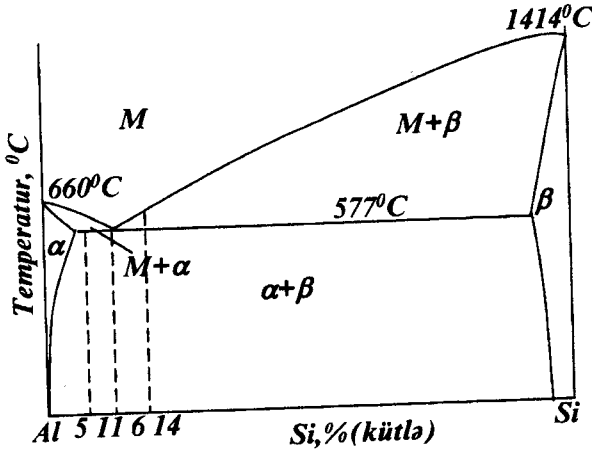
**Şəkil 7.15. Məhdud bərk məhlul əmələ gətirən evtektik sistem.**

Hal diaqramında evtektikaya qədər olan sahə və evtektikadan sonra olan sahə kimi terminlər işlədilir. Ərinti



soyuduqca likvidus xətti soldan sağa doğru yerini dəyişir.

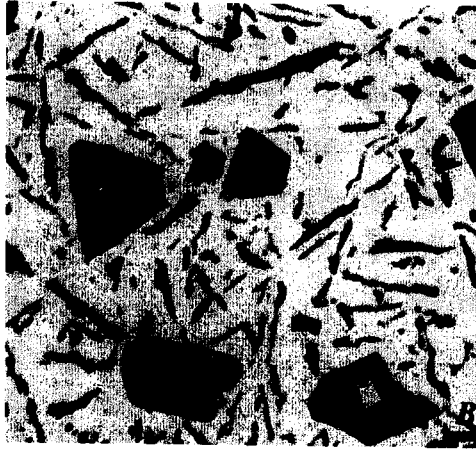
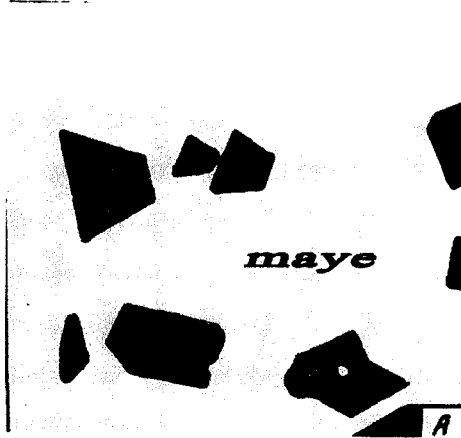
Al-Si hal diaqramında, real halda faza 14% Si olan ərintidə (evtektikadan sonra olan sahədə) birinci  $\beta$ -faza çökür.  $\beta$ -faza çökdükdə bərk və maye fazanın tərkibi sağdan sola yerini dəyişir. Bu yerdəyişmə izotermik olaraq evtektik nöqtəyə qədər davam edir (şəkil 7.16).



Şəkil 7.16. Al-Si sistemin faza tarazlığı.

Mikroquruluşda tərəfləri yaxşı görünən  $\beta$ -faza qara rəngli, evtektika isə ağ rəngdə göstərilmişdir (şəkil 7.17 A və B).

Evtektik mayedən  $\alpha+\beta$  fazalar birlikdə kristallaşır. Al-Si sisteminin faza tarazlığında ilkin  $\beta$ -faza evtektikadan xeyli aralıdır.  $\alpha$ -faza isə evtektikanın tərkibində nəzərə çarpır, evtektikaya çox yaxındır.



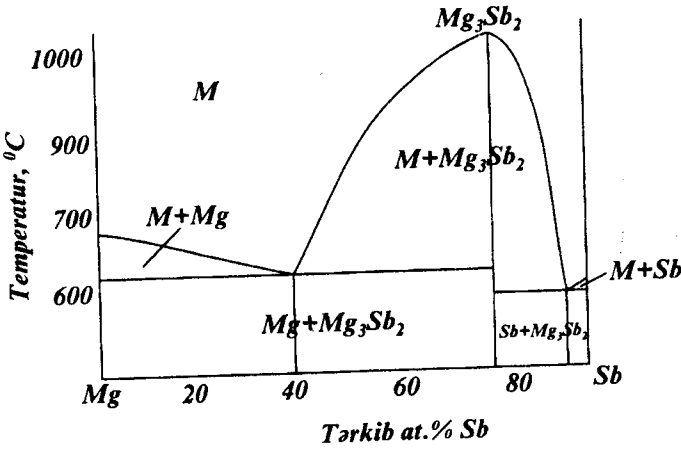
*Şəkil 7.17. Al-Si sistemində tərkibində 14% Si olan ərintinin mikroquruluşu.*

*A- evtektika maye əhatəsində olan  $\beta$ -faza;*

*B- kristallaşmış evtektika və  $\beta$ -faza.*

#### 7.10. Kimyəvi birləşmə əmələ gətirən binar sistem

Əgər, A və B komponentlərini əritdikdə konqruent əriyən kimyəvi birləşmə əmələ gəlirsə, onda hal diaqramında tərkibə uyğun maksimum olur (şəkil 7.18). Mg-Sb sistemində maksimum  $Mg_3Sb_2$  birləşməsinin ərimə temperaturunu göstərir.

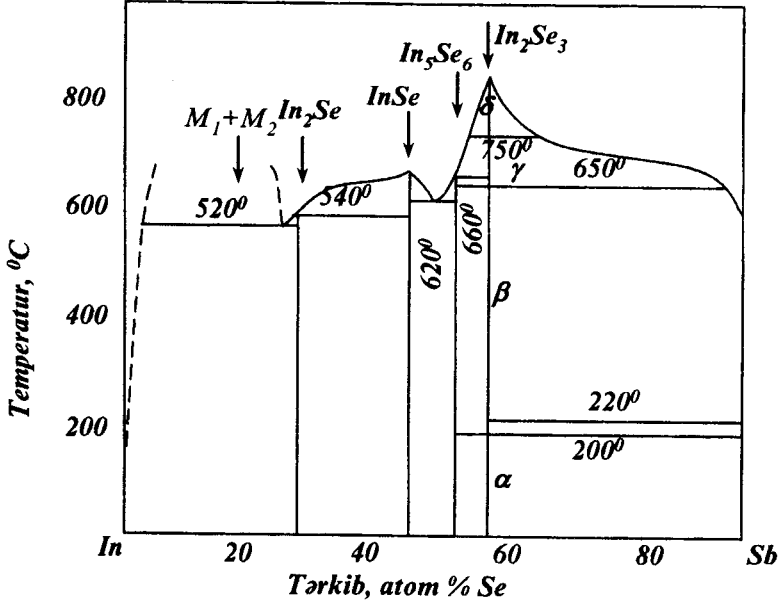


Şəkil 7.18. Mg-Sb sisteminin hal diaqramı.

### 7.11. Konqruent və inkonqruent birləşmə əmələ gələn binar sistem

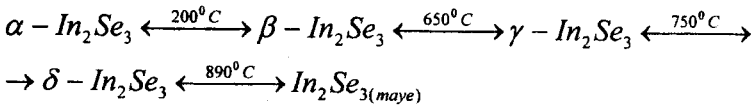
İndium selen ilə dörd birləşmə əmələ gətirir:  $In_2Se$  (33,3 atm%Se),  $InSe$  (50 atm%Se),  $In_5Se_6$  (54,4 atm%Se) və  $In_2Se_3$  (60 atm%Se). Bunlardan  $In_2Se$  və  $In_5Se_6$  inkonqruent birləşmələrdir, uyğun olaraq 540°C və 660°C parçalanır.

Bunlardan ən yüksək temperaturda əriyən  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $900^\circ\text{C}$ ) və  $\text{InSe}$  ( $660^\circ\text{C}$ )-dir (şəkil 7.19).



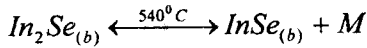
Şəkil 7.19. In-Se sistemin hal diaqramı.

$\text{In}_2\text{Se}_3$  4 polimorf modifikasiyaya malikdir:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  temperatur keçidləri:

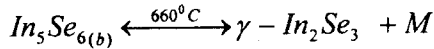


In-Se sistemi iki konqruent və iki inkonqruent birləşməyə, 4-polimorf keçidə malik sistemdir. Hal diaqramının-

da selenin ərimə temperaturu (220°C) və  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  keçid temperaturları göstərilmişdir. İnkonqruent  $\text{In}_2\text{Se}$  parçalanma temperaturu



və  $\text{In}_5\text{Se}_6$  inkonqruent birləşməsinin parçalanma temperaturu

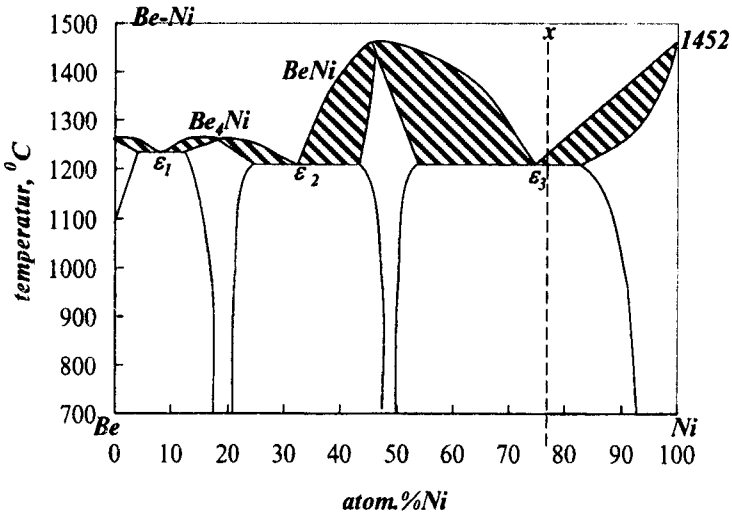


hal diaqramında əks olunmuşdur. Metal indiumla zəngin sahədə həll olan iki ( $M_1$  və  $M_2$ ) maye faza əmələ gəlir.

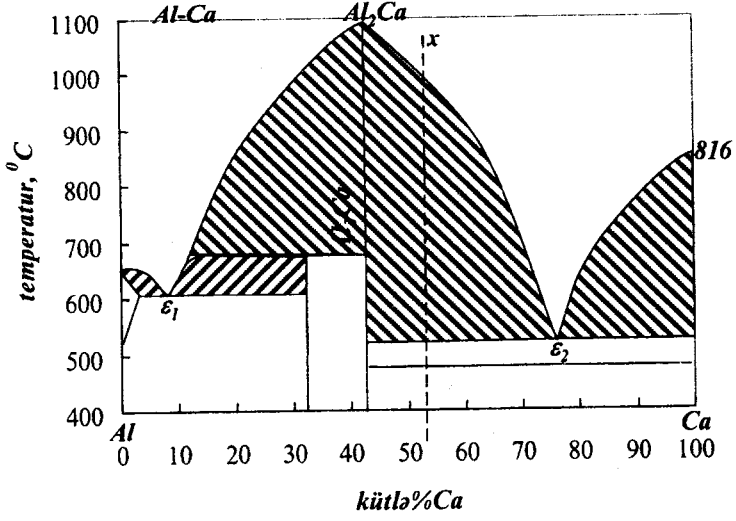
Bərk cisimlər kimyasında hal diaqramının qurulması və onun analizi vacib məsələdir, çünki hal diaqramında müxtəlif faza keçidlərin temperaturundan asılılığı, müxtəlif xarakterli birləşmələrin, bərk məhlulların, evtektik ərintilərin əmələ gəlməsi, əriməsi, donması bərk və maye fazaların sərhədləri hal diaqramında aydın göstərilir, hal diaqramı birləşmələrin (xüsusilə yarımkeçirici birləşmələrin) sintezində, konqruent və inkonqruent birləşmələrin ərintidən monokristalın alınmasında böyük rol oynayır. Hal diaqramı vasitəsilə istənilən nöqtə haqqında:

1. Ərintinin kiməvi tərkibi;
2. Ərintinin temperaturu;
3. Ərintinin faza tərkibi və faza keçidləri haqda ətraflı məlumat almaq olur.

Ərintilərin faza keçidləri haqda həddən artıq təcrübi materiallar toplanmışdır. Tətbiq sahəsi olan ərintilər də məlumdur. Bu məlumatları sistemləşdirmək üçün hal diaqramının öyrənilməsi ən əlverişli üsuldür. Bütün hal diaqramını vermək mümkün olmadığı üçün bir neçə binar və kvazibinar sistemlər qrafik real hal diaqramı verilmişdir.



Şəkil 7.20. Be-Ni sistemin hal diaqramı.



Şekil 7.21. Al-Ca sistemin hal diaqramı.

## VIII FƏSİL

---

### 8.1. BƏRK CİSİMLƏRDƏ DEFEKTLƏR

Bütün kristallar qəfəsin mükəmməlliyinə görə 2 yerə - ideal və real; tərkibinə görə isə stexiometrik və qeyri-stexiometrik kristallara bölünür. Rentgen şüasını kristallara tətbiq edənə kimi kristalloqraflara məlum idi ki, atomlar, ionlar, molekullar kristallarda nizamlı düzülürlər. Rentgen quruluş analizindən (1912) sonra bir daha isbat olundu ki, hissəciklər bütün kristallarda dövrü olaraq koordinat oxu ( $x, y, z$ ) üzrə ardıcıl və nizamlı paylanır. İdeal kristallarda hissəciklər elə yerləşirlər ki, onların potensial enerjisi minimum olsun. Bu o halda mümkündür ki, atomun ətrafında olan yaxın qonşu atomlar, ümumiyyətlə, bütün kristallarda olan atomlar nizamlı düzülməlidir. İdeal kristallarda kütlə kimyəvi tərkibə, kimyəvi formulaya uyğun gəlir, belə kristallar tərkibcə stexiometrik kristallar adlanırlar. İdeal kristallardan fərqli olaraq real kristallarda və defektli kristallarda kristal qəfəsdə və tərkibdə pozuntular olur. Real kristallarda heç də bütün atom və ya vakant yerlər minimum potensial enerji tələbini ödəmir. Real kristal tərkibinə görə stexiometrik və qeyri-stexiometrik ola bilər.

Real kristallarda: sərbəst elektron, deşik, fonon, eksiton, qəfəsin struktur defekti, aşqar atomlar, dislokasiya və s. defektlər ola bilər.



1926-cı ildə Frenkel (Sovet alimi) qələvi metalların hallogenli birləşmələrin kristallarının elektrikkeçiriciliyini öyrənərkən kənarçıxmalar müşahidə etmiş və kənarçıxmanı kristal qəfəsin düyünləri arasında atomların olması ilə izah etmişdir. Frenkelin mülahizəsinə görə, kristalda ionların az bir hissəsi özünün normal yerini tərk edib kristal qəfəsin düyünləri arasına keçir. İonların elektrik sahəsində yerdəyişməsi boş yerlərin (vakansiyaların) hərəkəti ilə əlaqədardır. 1930-cu ildə alman alimi Şottki Frenkelin ideyasını inkişaf etdirərək belə mülahizə etmişdir ki, vakansiya əmələ gələrkən kristal qəfəsdə boş kationların sayı boş anionların sayına bərabər olmalıdır. Beləliklə, stexiometrik tərkibdə olan real kristallarda iki tip quruluş defekti: Şottki və Frenkelə görə defekt olur. Ədəbiyyatda onların şərəfinə Şottki defekti və Frenkel defekti adlanır. Bərk cisimlərdə bütün defektlərin növünü müəyyən etmək üçün ən əlverişli nümunə kimi qələvi metalların hallogenli birləşmələrindən istifadə edirlər. Qələvi metalların hallogenli birləşmələrində ionkeçiriciliyini ölçməklə vakansiyanın (boş yerlərini) qatılığını müəyyən etmək olur. Bu onunla əlaqədardır ki, bu duzların yüksək səviyyədə təkmil monokristalını almaq mümkündür, onların optiki xassəsi asan tədqiq olunur, bu duzların kristal quruluşunda süni surətdə defekt yaratmaq olur və s. Məsələn, rentgen şüası ilə şüalandırmaqla, qələvi metalların buxarında qızdırmaqla, hallogenlərin buxarında qızdırmaqla və s., məsələn, NaCl kristalını natrium buxarında qızdırmaqla kristalda natri-

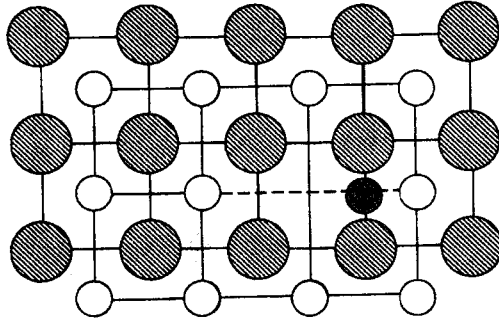
um metalının miqdarını artırmaq və ya xlor qazı mühitində qızdırıb xlor ionunun miqdarını artırmaq və s. üsullarla kristalda defekt yaratmaq olur. Çox dəqiq olmasa da, maddənin təcrübi yol ilə alınmış sıxlığını qəfəs parametrlərinə görə hesablanmış sıxlığı ilə (rentgen sıxlığına görə) müqayisə etməklə kristalda defekti hesablamaq olur. Məsələn, bu üsul ilə AgCl və AgBr kristallarında defektin qatılığı uyğun olaraq  $22 \cdot 10^{-5}$  və  $8 \cdot 10^{-8}$  olduğu müəyyən edilmişdir. Bərk cisimlərin bir çox vacib fiziki xassəsi onda olan defektlərin olması ilə izah olunur.

Sərbəst elektronlar (n) və deşiklər (p) bütöv kristalda hərəkət edərək kristalın ideal kristal quruluşunu pozur. Sərbəst elektron kristalda paylayıcı mərkəz rolu oynayır və onun elektrik sahəsi kristalın qəfəsinə təsir edir, onu deformasiyaya uğradır. Atom ionlaşanda əmələ gələn ion kristalda defekt əmələ gətirir.

Eksiton, bütövlükdə kristal qəfəsi həyacanlandırır. Eksitonun yükü yoxdur və elektrik sahəsinə təsir etmir. Eksiton lokallaşmış energetik səviyyəyə malik deyil. Eksiton məvhumu lüminofor maddələrin işıq udması və işıq verməsi xassəsini izah etməyə imkan verir. Lüminofor maddələrdə işığı bütöv kristal udur. İşığı isə lokallaşmış atomlar (aktivatorlar) şüalandırır.

Fonon və ya səs kvantı kristallarda baş verən bir çox proseslərin—elektronların və deşiklərin səpələnməsində mühüm rol oynayır.

Şottki defekti eyni atomlardan təşkil olunmuş kristallarda baş verir. İon kristallarda (NaCl) kovalent rabitəli kristallarda (Ge) və molekulyar kristallarda ( $I_2$ ) ola bilər (şəkil 8.1).

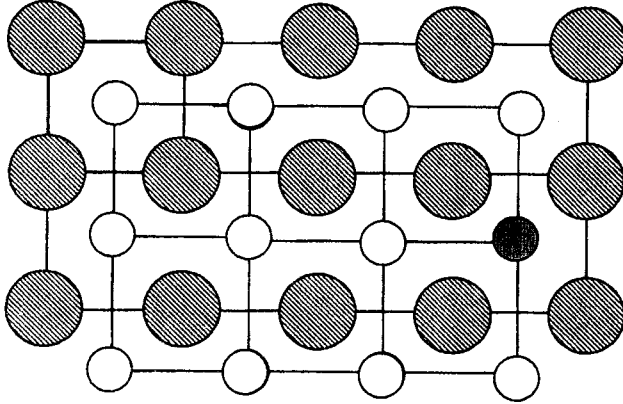


**Şəkil 8.1. Şottki defektinin sxematik təsviri.**

Şəkil 8.1-də tərkibi AB olan binar birləşmələrdə defektin sxemi verilmişdir. Kristalda iki lay atomlar yerləşmişdir. Şottki defekti vakant yer kimi göstərilmişdir. Kristalların elektroneytrallıq şərtinə görə stexiometrik ion kristallarda Şottkiyə görə defekt cüt olmalıdır, yəni qəfəsdə hər bir vakant kationa uyğun anion vakantı olmalıdır. Kationların və anionların ion radiusu yaxın olan KCl ( $r_{K^+} = 1.33 \text{ \AA}$ ,

$r_{Cl^-} = 1.81 \text{ \AA}$ ) kristalında defekt Şottki defektinə misal ola bilər. Kristal qəfəsin düyünləri arasında atom və ionların yerdəyişməsinə Frenkel defekti deyilir (şəkil 8.2). Defektlərin sayı geniş miqyasda dəyişir. Məsələn, germaniumun kri-

stal qəfəsində düyünlərarası atomların qatılığı (Frenkelə görə defekt)  $3 \cdot 10^{22}$  atom/cm<sup>3</sup>, silisiumda isə  $10^6$  atom/cm<sup>3</sup> bərabərdir.



**Şəkil 8.2. Frenkel defektinin sxematik təsviri.**

Bu cür defektlər kation və anionların radiusu kəskin ( $r_{Ag^+} = 1.26 \text{ \AA}$ ,  $r_{Br^-} = 1.95 \text{ \AA}$ ) fərqlənən AgBr kristalında rast gəlinir. Göründüyü kimi, Şottki defekti ümumi hal üçündür. Onun əmələ gəlməsi asandır. Eyni atom və ya ionlardan əmələ gələn kristallarda düyünlər arasında atom və ya ion yerləşdirmək, ümumiyyətlə, çətindir. Real kristallarda ərimə temperaturunda tarazlıqda olan defektlərin qatılığı 0,1%-dən artıq olmur. Aşağı temperaturda daha az olur ( $\sim 10^{10}$ at/cm<sup>3</sup> Ge üçün). Yüksək temperaturda yüksək-enerjili fonon atomun kristal qəfəsilə toqquşur və qəfəsin sürüşməsi baş verir. Eyni zamanda kristalı elementar hissəciklərlə atəşə tutduqda, kristal əmələ gələndə (yetişəndə),

kimyəvi qəfəs yerini dəyişir. Kristallarda defektlər cərəyan daşıyıcı elektronların, dəşiklərin mütəhərrikiyini azaldır, kristalın optiki xassəsinə təsir edir, istilik tutumunu azaldır, maqnit və mexaniki xassəsinə mənfi təsir edir. Temperaturun təsiri ilə kristallarda olan hər iki növ defekt öz yerini dəyişə bilirlər. Diffuziya zamanı defekt bir neçə potensial maneələri keçməli olur. Bu maneələrin enerjisi ( $U$ ) atomun təbiətindən, kristal qəfəsin növündən asılıdır. Əgər atomun düyünlərarası rəqsi amplitudunu " $\omega$ " ilə göstərsək, onda atomun zaman vahidində iki düyün arasında diffuziya ehtimalı ( $W$ )

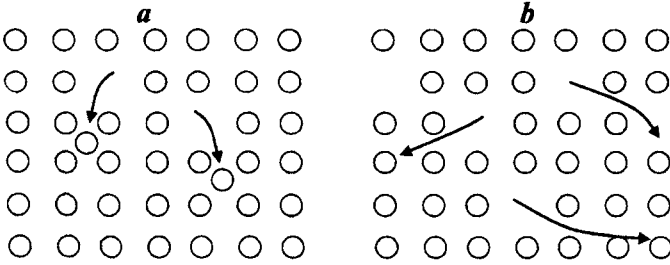
$$W = \omega e^{-\frac{U}{kT}}$$

bərabərdir.

Defektin əmələ gəlməsi nəticəsində maddənin tərkibi onun formulasına uyğun gəlməyə bilər. Stexiometrik tərkib dedikdə ideal, defektsiz quruluş nəzərdə tutulur. Frenkelə və Şottkiyə görə olan defektlər ən çox rast gəlinən defekt növüdür. Qeyd olunduğu kimi, Frenkelə görə defektdə atom öz tutduğu vəziyyətdən çıxıb kristalda düyünlər arasına düşür, Şottkiyə görə defektdə isə atom tutduğu vəziyyətdən çıxıb kristalın səthinə keçir (şəkil 8.3). Bu defekt növü ən çox rast gəlinən defektlərdir.

Binar birləşmələrdə vəziyyət bir qədər mürəkkəbləşir. Binar birləşmələrdə defekt ya A atomun tutduğu vəziyyətdə ya da B atomun tutduğu vəziyyətdə baş verə bilər. Əgər, defektin qatılığı hər iki vəziyyətdə eyni olarsa, onda birləş-

mənin tərkibi stexiometriyaya uyğun gəlir. Əgər, defektin qatılığı A və B vəziyyətdə eyni deyilsə, onda, tərkib stexiometriyadan çıxır.



**Şəkil 8.3. a) Frenkelə görə; b) Şottkiyə görə defekt.**

## 8.2. Tərkibində atom aşqarı olan real kristallar

Aşqarsız təmiz halda silisium tipli kovalent kristallarda bütün valent elektronları elektron cütü hesabına tetraedrik rabitə yaradır. Bu tip kovalent kristallarda elektrik cərəyanı keçirən sərbəst elektron olmur. Mütləq temperatura yaxın temperaturda silisium özünü izolyator kimi aparır, temperatur artdıqca kovalent rabitə pozulur. Əgər bu elektron cütündən biri öz yerini tərk edib, kristal qəfəsin düyünləri arasına düşərsə, elektron (n) və deşik (p) formasında cərəyan daşıyıcısı əmələ gəlir.<sup>1</sup>

Temperatur artdıqca cərəyan daşıyıcısının qatılığı artır. Elektrik sahəsi yaranan zaman silisium kristalı elektrik

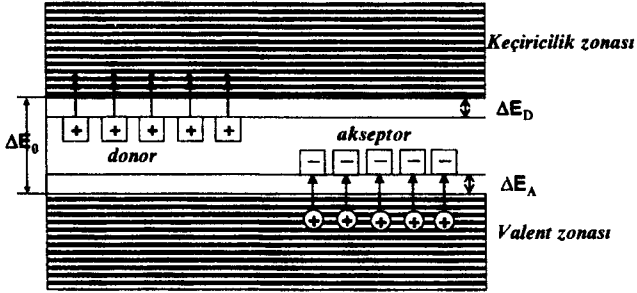
<sup>1</sup> Bax səh.114.

cərəyanını keçirir. Bu vaxt elektrikkeçiriciliyində həm elektron ( $n$ ), həm də deşik ( $p$ ) iştirak edir. Bu cür keçiriciliyə xüsusi keçiricilik və ya  $p$ - $n$  keçiricilik deyilir. Kvant mexanikasına görə kristal maddələr: valent zonadan, qadağan olunmuş zonadan və keçirici zonadan ibarətdir. Qadağan olunmuş zona  $\Delta E_0$  ilə işarə olunur, ölçü vahidi elektron-voltudur (eV). Metallarda  $\Delta E_0$  qiyməti sifıra bərabərdir ( $\Delta E_0=0$ ), izolyatorda  $\Delta E_0>3$  eV, yarımkeçirici cisimlərdə  $\Delta E_0=0,1-3$  eV arasında dəyişir.

Mayenin kristal quruluşu olmadığı üçün onların elektrikkeçiriciliyi zona nəzəriyyəsinə görə izah olunmur. Maye və amorf yarımkeçirici cisimlərin elektrikkeçiriciliyi kimyəvi rəbitə ilə izah olunur. Qeyd olunduğu kimi, mütləq temperaturda yaxın temperaturda elektrik cərəyanını keçirməyən silisium və ya germaniuma azacıq aşqar qatdıqda, əvəz olma bərk məhlul əmələ gətirərək qeyri-stexiometrik defekt əmələ gəlir və onlar keçirici olurlar. Əvəzolma bərk məhlul əmələ gətirən aşqar qadağan olunmuş zonada donor və akseptor energetik səviyyə yaradır. Donor və akseptor aşqarların energetik səviyyələri ( $\Delta E_D$ ,  $\Delta E_A$ ) təmiz materialların qadağan olunmuş zonasından ( $\Delta E_0$ ) xeyli az olur. Odur ki, defekt quruluşa malik silisium və ya germanium yüksəkkeçiricilik göstərir (şəkil 8.4).

Şəkildən görüldüyü kimi, donor energetik səviyyə keçiricilik zonasına yaxın, akseptor energetik səviyyəsi isə valent zonasına yaxın yerləşir. Donor aşqar keçiricilik zonasına elektron verir və elektronun yerində «+» yüklü deşiklər

əmələ gəlir. Bu elektronlar keçiricilik zonasında elektrik cərəyanının keçməsinə təmin edir.



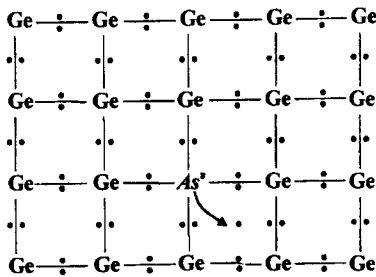
**Şəkil 8.4. Aşqarın qadağan olunmuş zonada yerləşməsi.**

Elektronlar vasitəsilə baş verən keçiricilik «n» tip keçiricilik və ya elektron keçiricilik adlanır. Akseptor zonasına isə valent zonasından elektronlar keçir və onların yerində «+» yüklü deşiklər əmələ gəlir. Bu deşiklər elektrikkeçiriciliyində iştirak edir. Bu cür keçiricilik p-tip və ya deşik keçiricilik adlanır.

Amorf və maye yarımkeçirici maddələrin elektrikkeçiriciliyini və aşqarların keçiricilikdə rolunu kimyəvi rabitə vasitəsilə izah edirlər. Kimyəvi rabitə vasitəsilə həm əsas kütlənin və həm də aşqarın valentliyi tənzimlənir. Atom radiusları yaxın olan elementlər, əvəzolma bərk məhlul əmələ gətirir. Təmiz halda elektriki pis keçirən bəzi kristallar (Ge, Si) kənar aşqarın (As, In) iştirakı ilə özünü defekt kristal kimi aparır və yüksək keçiricilik göstərir. Fərz edək ki, təmiz və aşqarsız germanium atomunun bir hissəsi arsen ilə



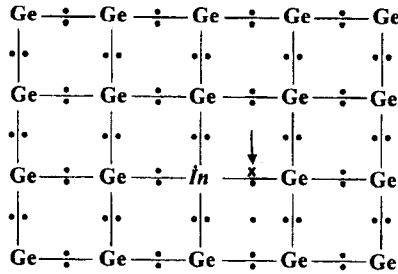
əvəz olunur və arsenin atomları yaxın dörd germanium atomu ilə kovalent rabitə yaradır. Bunun üçün arsen 4 elektron sərf etməlidir. Arsenin 5-ci elektronu germanium kristalına verilməlidir. Elektronun verilməsi asan baş verir. Ancaq bunun üçün bir qədər enerji tələb olunur. Buna donör atomunun aktivləşmə enerjisi deyilir. Nəticədə sərbəst cərəyan daşıyıcısı – elektron əmələ gəlir və n-tip keçirici yaranır (şəkil 8.5).



**Şəkil 8.5. Arsen aşqarlı «n»-tip germaniumun keçiriciliyi.**

Germanium kristalında germanium atomunu III qrup elementi (In) ilə əvəz etdikdə başqa nəticə alınır. İndium atomunun valent energetik səviyyəsində üç elektron yerləşir. Germanium 4 atomu ilə rabitə yaratmaq üçün indium atomu qonşu germanium atomunun kovalent rabitəsindən bir elektron almalıdır. Bu elektronu qoparmaq üçün müəyyən enerji sərf etmək lazımdır ki, ona da akseptorun aktivləşmə enerjisi deyilir. Qoparılan elektronun yerində «+» yüklü deşik qalır. Əmələ gələn deşik cərəyan daşıyıcısı rolunu oyna-

yır. Keçiricilik «p»-tip keçiricilik və ya deşik keçiricilik adlanır (şəkil 8.6).



**Şəkil 8.6. İndium aşqarlı «p»-tip germaniumun keçiriciliyi.**

Aşqar keçiriciliyin kimyəvi rəbitəyə görə izahı zona nəzəriyyəsinə görə izahdan daha sadədir. Ümumiləşdirərək demək olar ki, aşqarın valentliyi əsas elementin valentliyindən çox olarsa, aşqar donor rolu oynayır. Əgər aşqarın valentliyi əsas elementin valentliyindən az olarsa, aşqar akseptor rolu oynayır.

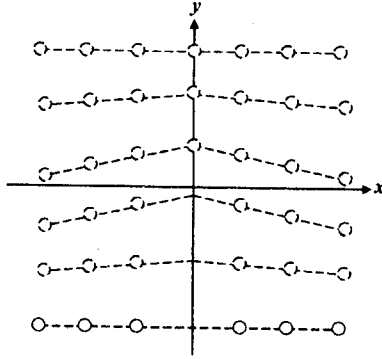
Bir neçə kiçik atom radiusuna malik elementlər (H, N, B, Li) kristal qəfəsin düyünləri arasına daxil olaraq daxil olma bərk məhlul əmələ gətirirlər ki, onların valentliyinin azlığından və çoxluğundan asılı olmayaraq asanlıqla valent elektronlarını verir, donor rolu oynayır. Məsələn, silisium litium aşqarı ilə daxilolma «n»-tip bərk məhlul əmələ gətirir ki, donor energetik səviyyəsi  $\Delta E_D=0,03$  eV.

### 8.3. Kristallarda dislokasiya

Dislokasiya məvhumunu ilk dəfə 1934-cü ildə Teylor-Orovana işlətməmişdir. Dislokasiya quruluş defektin bir növüdür. Dislokasiya bir sahənin düzgün olmayan spesifik xüsusiyyətlərini xarakterizə edir. Bəzi hallarda dislokasiyaya kristalda əlavə atom müstəvisinin əmələ gəlməsi kimi baxmaq lazımdır. Bəzi kristalın nizamlı, qanunauyğun əmələ gəlməsilə yanaşı dislokasiya da baş verir. Əgər, kristal əmələ gələrkən kristala müəyyən həddən artıq gərginlik düşərsə, onda kristal ya dağılır və ya atomlar bir-birinə nisbətən yerini dəyişir. Ancaq səthə düşən qüvvə heç vaxt eyni olmur, bir səth o biri səthə nisbətən yerini tez dəyişir. Bu yerdəyişmə quruluşun pozulması ilə nəticələnir. Bu dislokasiya kimi qəbul olunur və dislokasiya kristal qəfəsin yerdəyişməsini sürətləndirir. Dislokasiyanın bu xassəsi onu başqa quruluş defektindən fərqləndirir. Məsələn, kristal qəfəsdə vakant düyünlərdə yerini dəyişir, ancaq onun yerdəyişməsi kristalın quruluşuna təsir etmir, kristal deformasiya etmir. Adi kristallarda dislokasiyanın sayı  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  həddində olur. Dislokasiyanın iki əsas növü var: xətti və vintvari. Xətti dislokasiyada atomların yerdəyişməsi dislokasiya xəttinə perpendikulyar olur (şəkil 8.7).

Xətti dislokasiyada əlavə atom müstəvisi yaranır. Dislokasiyanın hərəkəti az gərginlikdə ( $10^5 \text{ dn/cm}^2$ ) başlayır. Atomların yerini dəyişməsi ətraf atomların cəzb etməsinə və itələməsinə məruz qalır. Müxtəlif kristallarda dislokasiyanın miqdarı  $10^2$ - $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  həddində dəyişir. Əgər germanium

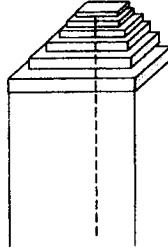
monokristalında dislokasiyanın miqdarı  $10^5$ - $10^6$   $\text{cm}^{-2}$  çatarsa, onda həmin monokristal cihaz istehsalına yaramır. Hal-hazırda qatılığı 25-50  $\text{cm}^{-2}$  olan – praktiki olaraq dislokasiyasız monokristal almaq mümkündür. Temperatur və mexaniki təsir kristalın dislokasiyasını artırır.



**Şəkil 8.7. Xətti dislokasiyanın sxematik təsviri.**

Kristalın böyümə prosesində vacib rol oynayan ikinci növ dislokasiyaya vintəbənzər dislokasiya deyilir. Kristalların əmələgəlmə prosesində onun bir hissəsində atomun yerdəyişməsi kristalın o biri hissəsində olan atomların yerdəyişməsinə nisbətən vintvari formada müəyyən bucaq altında səth əmələ gətirir (vintvari termini də oradan götürülmüşdür) (şəkil 8.8).

Kristal əmələ gələrkən deformasiyaya uğrayır və oda dislokasiyanın yaranmasına səbəb olur. Vintvari dislokasiya kristalın daxilində baş verir. Real dislokasiya xətti və vintvari dislokasiyaların kombinasiyalarından ibarət olur.

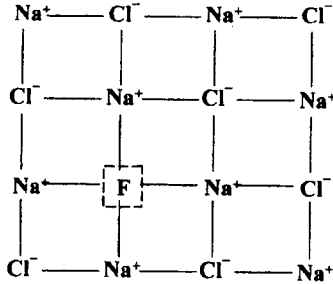


*Şəkil 8.8. Vintvari dislokasiyanın sxematik təsviri.*

#### 8.4. Qeyri-stexiometriya

Bir çox birləşmələrin tərkibi bir qayda olaraq nəzərə çarpan dərəcədə stexiometrik tərkibdən çıxır və onların stexiometrik tərkibini saxlamaq çətin olur. İonların artığı kristal qəfəsdə kationların və anionların vakansiyası formasında düyünlər arasında paylanır. Məsələn, II-VI qrup elementlərin əmələ gətirdiyi CdS və ZnO göstərmək olar. Binar birləşmələrin qeyri-stexiometrikliyi müxtəlif səbəbdən ola bilər. Məsələn, AB birləşməsində A və B elementlərinin artıqlığı onunla izah olunur ki, bu elementlər düyünlər arasında yerləşirlər. Bundan əlavə A və B elementinin artıqlığı qəfəsdə müxtəlif tipli vakansiyanın olması ilə əlaqədardır. Qeyd olunduğu kimi, NaCl kristalı natrium buxarı mühitində qızdırıldıqda kristala natrium atomu keçir. Artıq natrium atomu qəfəsdə normal yerini tutur və eyni zamanda natrium kationuna uyğun eyni miqdarda anion vakansiyası əmələ gəlir. Kristalın elektroneytrallığı saxlandığı üçün uyğun olaraq əmələ gələn anionlar vakansiyası elektronlarla tutulur. Buna F-mərkəzi

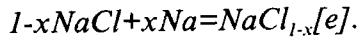
deyirlər. Bu mərkəzin yaranması ilə əlaqədar olaraq kristal göy rəngə boyanır (şəkil 8.9).  $\text{Na}^+$ -ionunun əmələ gəlməsilə əlaqədar olaraq elektron artığı yeni yaranmış anion düyünlərində lokallaşır, anion vakansiyası yaranır.



**Şəkil 8.9. F-mərkəzin sxematik təsviri.**

Anion düyünlərində lokallaşmış elektronlar (F-mərkəz) ion kristallarda xarakterik elektrik və optiki xassəsinə təsir edir. İzolyator olan ion kristallar n-tip yarmkeçirici olur, şəffaf kristallar yaşıl, göy, sarı rəngə çevrilir. NaCl kristalın natrium atomunun buxarında qızdırdıqda Na/Cl nisbəti dəyişir,  $1 \text{ cm}^3$  natrium atomunun artığı  $10^{16}$ - $10^{19}$  çatır. Kristalın sıxlığı azalır, daha doğrusu, xlor atomunun miqdarı azalır, ona görə də formula  $\text{NaCl}_{1-x}$  kimi yazılır. Quruluşda yaranmış boş xlor yeri (xlor vakansiyası) natrium ionları ilə əhatə olunur, elektronlar bu boşluqda yerləşir, natrium atomunda olduğuna nisbətən daha az enerjiyə malik olurlar, ona görə də bütün natrium atomu ionlaşır. Stehiometrik tərkibdə olan NaCl rəngsizdir, vakansiya yaranandan sonra kristal göy rəngə çevrilir. Rəng elektronları

tutan anion vakansiyası (F-mərkəzi) hesabına yaranır. NaCl kalium atomunun buxarında qızdırdıqda da həmin rəngə boyanır. KCl kristalını natrium və ya kalium atomunun buxarında qızdırdıqda kristal bənövşəyi rəng alır. Bu prosesi kvazikimyəvi tənlik formasında da göstərmək olar:



NaCl və KCl kristallarında vakansiyanın qatılığı çox olmur. Vakansiyada olan elektronlar kristalda valent zonası ilə keçiricilik zonasının arasında yerləşir, dielektrik ion kristal yarımkeçirici materiala çevrilir.

Başqa bir misalda – titan oksidində ətraf mühitdə oksigenin təzyiqindən asılı olaraq titan oksidinin tərkibi  $\text{TiO}_{1,35}$ -dən  $\text{TiO}_{0,6}$  kimi dəyişir. Oksigenin artıq miqdarında titan vakansiyasının uyğun qatılığı əmələ gəlir, titan atomunun artığında isə oksigen vakansiyası yaranır.

Qeyri-stexiometrik tərkibə ZnO aid etmək olar, düyünlər arasında sink atomunun artığı yerləşir. Qeyri-stexiometrik tərkiblərdə Şottki defekti Frenkel defektindən daha çox rast gəlinir. Bəzi birləşmələrdə – FeO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  bir qayda olaraq anion artıqlığı olur və uyğun olaraq kristal qəfəsdə kation vakansiyası əmələ gəlir.

Vakant kation düyünlər aktiv mərkəz kimi fəaliyyət göstərir, müsbət yükləri əlaqələndirir. Pirrotinin (FeS) tərkibində stexiometrik tərkibə nisbətən artıq kükürdün olması çoxdan məlum idi. Ona görə də pirrotinin stexiometrik tərkibi  $\text{Fe}_6\text{S}_7$  və ya  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  kimi göstərilirdi. Ancaq tərkibi bu qayda üzrə dəyişməsinə kimyəvi üsulla təyin etmək kifayət

deyildir. Rentgen quruluş analizi vasitəsilə müəyyən etmişlər ki, pirrotin quruluşca bərk məhlul deyil.

Kükürd atomunun artıqlığından quruluşda bir neçə sərbəst oktaedrik boşluqlar əmələ gəlir. Normal quruluşda bu boşluqların hamısı metal atomu ilə tutulmuş olur. Uyğun olaraq əgər birləşmədə artıq kükürd atomunun miqdarı yaranarsa, onda maddənin quruluşunda tutulmamış oktaedrik boşluqların sayı artır.

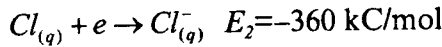
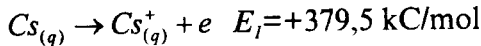
Beləliklə, pirrotinin tərkibini  $Fe_nS_{n+1}$  yox,  $Fe_{n-1}S_n$  və ya  $Fe_{n-1}S$  formasında yazmaq lazımdır. Bu tip dəyişəntər-kibli fazaları çıxış bərk məhlul adlandırırırlar, quruluşu defekt quruluşludur.



## IX FƏSİL

### 9.1. BƏRK CİSİMLƏRDƏ KRİSTAL QƏFƏS ENERJİSİ

Bərk cismin kristal qəfəsini dağıtmaq üçün lazım olan enerji kristalın qəfəs enerjisi adlanır və  $U^0$  ilə işarə olunur. Kristal qəfəs enerjisi müsbət kəmiyyətdir ( $+U$ ), yəni xaricdən daxil olur. Kristal maddə ionlardan əmələ gəlsə, enerji xaric olur. Bu enerji ədədi qiymətə kristalı dağıtmaq üçün lazım olan enerjiyə bərabər işarəcə əksdir ( $-U^0$ ), yəni sistemdən enerji ayrılır və o mənada, enerji mənfi kəmiyyət hesab olunur. Kristalın qəfəs enerjisi birləşmənin əmələgəlmə istiliyiylə ( $Q_{\text{əmələ gəlmə}}$ ) çox yaxındır, demək olar ki, eynidir. Kristal qaz halında olan ionlardan əmələ gəlsə, ayrılan enerjiyə kristalın qəfəs enerjisi deyilir. Məsələn,



$Cs_{(q)}^+$ -in əmələgəlmə enerjisi müsbət kəmiyyətdir.  $Cs_{(q)} \rightarrow Cs_{(q)}^+ + e$  ion halına keçirmək üçün  $+379 \text{ kC/mol}$  enerji sərf etmək lazımdır.

$Cl_{(q)} + e \rightarrow Cl_{(q)}^-$  ion halına keçərkən  $-360 \text{ kC/mol}$  enerji ayrılır. Enerji fərqi  $19 \text{ kC/mol}$  təşkil edir.

$Cs_{(q)}^+ + Cl_{(q)}^- \rightarrow CsCl_{(k)}$  reaksiyasında sistemin potensial enerjisi azalır. Sistemin  $Cs_{(q)}^+$  və  $Cl_{(q)}^-$  halında qalması enerji cəhətcə əlverişli deyil.

Kristal qəfəs enerjisindən fərqli olaraq atomlardan molekul əmələ gəldikdə ayrılan enerjiyə birləşmənin əmələgəlmə istiliyi ( $Q_{\text{əmələ gəlmə}}$ ) deyilir və standart əmələgəlmə entalpiyasına ( $\Delta H_{298}^0$ ) bərabərdir.

$$Q_{\text{əmələ gəlmə}} = \Delta H_{298}^0$$

Beləliklə, kristalın qəfəs enerjisi ( $U^0$ ) kristalın əmələgəlmə istiliyi ( $Q_{\text{əmələ gəlmə}}$ ) və standart əmələgəlmə entalpiyası ( $\Delta H_{298}^0$ ) eyni mahiyyət daşıyır.

Kristallar müxtəlif elementar qəfəsə malik olurlar. İon kristallarda (NaCl, KCl, CsCl) elementar qəfəs əksyüklü ionlardan təşkil olur, rəbitə ion xarakterlidir, quruluş davamlıdır, yüksək temperaturda əriyir, qəfəs enerjisi yüksəkdir ( $U_{\text{NaCl}}^0 = 774 \text{ kC/mol}$ ,  $U_{\text{LiFl}}^0 = 1024 \text{ kC/mol}$ ). Atom kovalent elementar qəfəsdə (almaz, GeSi, SiC, ZnS) rəbitə kovalent xarakterlidir, quruluş davamlıdır, ərimə temperaturu yüksəkdir, qəfəs enerjisi yüksəkdir ( $U_{\text{TiC}}^0 = 1250 \text{ kC/mol}$ ,  $U_{\text{C(almaz)}}^0 = 715 \text{ kC/mol}$ ).

Atom metallik elementar qəfəsdə (Na, K, Zn, Fe) rəbitə metal rəbitəsidir, davamlıdır, ərimə temperaturu geniş intervalda dəyişir. Metal kristal qəfəsin enerjisi ion və atom kovalent kristalın qəfəs enerjisindən azdır ( $U_{\text{K}}^0 = 89 \text{ kC/mol}$ ,  $U_{\text{Cr}}^0 = 397 \text{ kC/mol}$ ).

Molekulyar elementar kristallarda ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) rəbitə hidrogen və Van-der-Vaals rəbitəsidir, zəif ra-

bitədir, ərimə temperaturu və qəfəs enerjisi aşağıdır, kristallar ayrı-ayrı laylardan ibarətdir:

$$U_{(CH_4)_K}^0 = 10 \text{ kC/mol}, U_{(H_2)_K}^0 = 2,9 \text{ kC/mol},$$

$$U_{(H_2O)_K}^0 = 50,2 \text{ kC/mol}, U_{(HF)_K}^0 = 29 \text{ kC/mol}.$$

Molekulyar kristallarda süblimasiya enerjisi qəfəs enerjisi kimi qəbul olunur.

## 9.2. İon kristallarda qəfəs enerjisi

İon kristallarda yüklü kation və anionlar Kulon cəzb etmə qüvvəsilə bir-birini cəzb edir və ona görə də, ion kristallarda qəfəs enerjisini hesablamaq asan olur.

İon kristallar əmələ gələrkən həm cəzibmə, həm də itələmə qüvvəsi öz təsirini göstərir.

$$U_C = \frac{e^2}{r^2} \quad (1)$$

Yüklü ionlar üçün Kulon cəzibmə qüvvəsi

$$U_C = -\frac{q_A q_K}{r} = \frac{z_A z_K e^2}{r} = \frac{A}{r} \quad (2)$$

(2) tənliyi formasında ifadə olunur.

$$A^- + K^+ = KA$$

Burada  $q_A = z_A e$  və  $q_K = z_K e$  ionların yükünü,  $z_A$  və  $z_K$  isə ionların sayını,  $r$ —ionlararası məsafəni,  $e$ —elektronların yükünü göstərir,  $A$  isə sabit kəmiyyətdir.

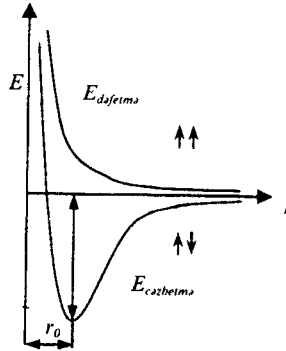
Yüklü ionlar  $r=r_0$  məsafəsində ən yüksək cəzibmə qüvvəsinə malikdir.  $r_0$  təyin etmək üçün molekulda ion-

lararası məsafə ionların radiuslarının cəminə bərabərdir.  $r_0 = r_{A^+} + r_{K^-}$ . İonlardan molekula əmələ gəldikdə ayrılan enerji aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$U_c = \frac{A}{r} \quad \text{və ya} \quad U_c = \frac{e^2}{r_0^2} \cdot (3)$$

$r_0$  –yuxarıda göstərilən asılılığa görə təyin edilir.

A və K atomları qarşılıqlı təsirdə olduqda, A atomun müsbət yüklü nüvəsi K atomun mənfi yüklü elektronlarını, K atomun müsbət yüklü nüvəsi A atomun mənfi yüklü elektronlarını cəzib edir. A və K atomları arasındakı məsafə  $r_0$ -a çatanda cəzibmə qüvvəsi ən yüksək qiymət alır, sistemin potensial enerjisi minimum olur.  $r_0$  məsafəsinə çatandan sonra dəfətmə qüvvəsi baş verir (şəkil 9.1).



**Şəkil 9.1. İon birləşmələrinin əmələgəlmə potensial enerjisinin sxemi.**

A və K atomlarının nüvələri və elektronları bir-birini dəf edir, xüsusilə nüvələrin bir-birini dəf etməsi daha güclü

olur. Bu dəfətmə qüvvəsini 1918-ci ildə Born və Lande aşağıdakı kimi ümumiləşdirmişdir:

$$U_d = \frac{B}{r^n},$$

burada  $U_d$  – dəfətmə qüvvəsi,  $r$  – ionların arasında olan məsafə,  $B$  – sabit kəmiyyətdir,  $n$  – dəfətmə əmsəlidir.

He, Ne, Ar, Kr və Xe elektron konfigurasiyasına uyğun gələn ionlar üçün uyğun olaraq  $n=5,7,9,10,12$  qiymətlər alır. Sistemin ümumi enerjisi:

$$U^0 = U_c + U_d = \frac{A}{r_0} + \frac{B}{r^n},$$

və ya

$$U^0 = U_c + U_d = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{B}{r^n} \quad (5)$$

ifadə olunur.

$U_c$  və  $U_d$  nüvələr arasındakı məsafədən asılıdır, yəni  $U_c$  və  $U_d$  məsafənin funksiyasıdır.

$$U_c = f(r) \text{ və } U_d = f(r)$$

$r=r_0$  olanda,  $U_c = U_d$  olar.

Dəfətmə enerjisinin məsafədən asılılığını ifadə edən funksiyanın birinci tərtib törəməsini alsaq,

$$f_d = \frac{dU}{dr} = -\frac{nB}{r^{n+1}} \quad (6)$$

$r=r_0$  məsafəsində

$$-\frac{e^2}{r_0^2} = -\frac{nB}{r_0^{n+1}} \quad (7)$$

tarazlaşır.

(7) tənliyindən

$$B = \frac{e^2}{r_0^2} \frac{r_0^{n+1}}{n} \quad (8)$$

tənliyi alınır.

$B$ -nin qiymətini (5) tənliyində yerinə yazsaq:

$$U^0 = -\frac{e^2}{r_0^2} + \frac{e^2 r_0^{n+1}}{r_0^2 n r_0^n} = -\frac{e^2}{r_0^2} \left[ 1 - \frac{1}{n} \right] \quad (9)$$

olar.

(9) tənliyi Born tənliyi adlanır. Çoxvalentli ionlar üçün Born tənliyi:

$$U^0 = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r_0} \left[ 1 - \frac{1}{n} \right] \quad (10)$$

formasında olur,  $z_1$  və  $z_2$  ionların yüküdür.

Çoxvalentli ionlar ( $S^{-2}$ ,  $O^{-2}$ ,  $N^{-3}$ ) olmadığı üçün (10) tənliyi təqribi tənlikdir.  $U^0$  -ionlardan əmələ gəlmiş kristalın qəfəs enerjisidir.

Born tənliyinə kationun ionlaşma enerjisi ( $I$ ) və anionun elektron hərissliyini ( $E$ ) əlavə etsək,

$$U^0 = -\frac{e^2}{r_0} \left[ 1 - \frac{1}{n} \right] + I + E \quad (11)$$

tənliyi alınır.

Təcrübi olaraq (11) tənliyinə görə,  $KCl_{(q)}$  kristalının əmələ gəlmə enerjisi ( $U^0$ ) hesablanmışdır.  $KCl$  əmələgəlmə enerjisi eyni zamanda rabitə enerjisidir.

$$r_0 = 2,67 \text{ \AA} \quad \text{və ya} \quad d_{K-Cl} = 2,67 \text{ \AA}.$$

$$I_K = 4,34 \text{ eV}, \quad E_{Cl} = 3,81 \text{ eV}.$$

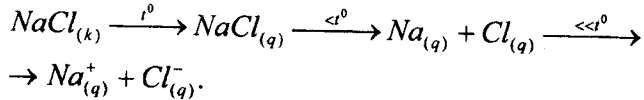
$$\begin{aligned} U_{KCl}^0 &= -\frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2,67 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} \left[ 1 - \frac{1}{9} \right] + 3,81 - 4,34 = \\ &= 4,78 + 3,81 - 4,34 = 409 \quad \text{kC/mol} \end{aligned}$$

Hesablamalardan alınan nəticə (409 kC/mol) təcrübədən alınan nəticəyə (422 kC/mol) uyğun gəlir.<sup>1</sup>

Atom-kovalent kristallarda (almaz, SiC), atom-metal kristallarda (K, Cr, Cu), molekulyar kristallar ( $I_2$ ,  $Cl_2$ ,  $(CH_4)_k$ ,  $(HF)_k$ ) qəfəs enerjisi onların (almaz, SiC, K, Cr,  $I_2$ ,  $Cl_2$ ) sublimasiya enerjisinə uyğun gəlir. Ona görə də bu tip kristal quruluşu malik maddələrin qəfəs enerjisini təcrübə yolu ilə təyin etmək olur.

<sup>1</sup> Burada  $1,6 \cdot 10^{-12}$  erq vahiddən elektron volt vahidinə keçmək üçün əmsaldır.

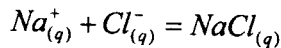
İon kristal quruluşa malik birləşmələrdə qəfəs enerjisini təcrübə ilə (sublimasiya ilə) təyin etmək olmur, çünki yüksək temperaturda ion kristallar atom və molekula parçalanır:



NaCl buxarında eyni zamanda  $(NaCl)_2$ ,  $(NaCl)_{(q)}$ ,  $Na_2Cl^+$ ,  $NaCl^-$  və s. dimer, trimmer və mürəkkəb ionlar əmələ gəlir. Ona görə də, ion kristallarda qəfəs enerjisini Born-Qaber üsulu ilə təyin edirlər.

### 9.3. Born-Qaber üsulu ilə qəfəs enerjisinin təyini

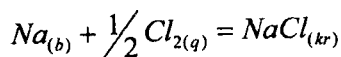
Hess qanunu kimyəvi birləşmələrin standart əmələ gəlmə entalpiyasını, reaksiyanın istilik effektini, birləşmənin əmələgəlmə enerjisini hesablamağa imkan verir. Hess qanunun vasitəsilə kristallik bərk cisimlərin, xüsusilə ion kristallik bərk cisimlərin qəfəs enerjisini də təyin etməyə imkan verir. Bu baxımdan ionlardan əmələ gəlmiş qaz halında 1 mol maddənin əmələgəlmə entalpiyası ( $\Delta H^0$ ) birləşmənin qəfəs enerjisinə ( $U^0$ ) bərabərdir. Məsələn,



$$\Delta H^0 = U^0.$$



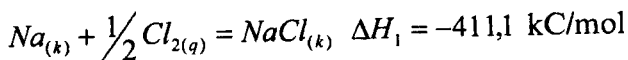
Kimyəvi birləşmənin əmələgəlmə entalpiyasını birbaşa ölçmək olmur. Ancaq təcrübə yolu ilə birləşmənin standart əmələgəlmə entalpiyasının fərfini ( $\Delta H_{s/r}^0$ ) təyin etmək olur.



$$\Delta H = \Delta H_{s/r}^0$$

və eyni zamanda (əmələgəlmə istiliyi)  $Q_{s/r} = \Delta H_{298}^0$  termokimyəvi prosesdə  $\Delta H_{s/r}^0$  qəfəs enerjisi  $U^0$  ilə bağlıdır. Bu bağlılıq Born-Qaber əlaqəsi adlanır.  $\Delta H_{s/r}^0$  entalpiyası kimyəvi reaksiyanın keçdiyi mərhələlərin entalpiyalarının cəminə bərabərdir. Məsələn, 1 mol NaCl kristalın əmələgəlməsini iki cür təsəvvür etmək olar.

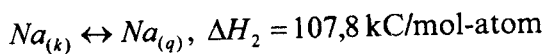
1. Elementlərdən birbaşa sintez:



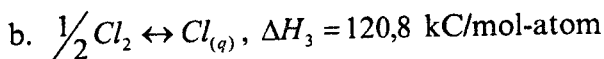
reaksiyanın istilik effekti ( $Q_{s/r}$ ) kristal NaCl əmələgəlmə entalpiyasına uyğun gəlir.

2. NaCl sintezi mərhələ ilə gedir:

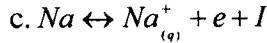
a. Kristal natriumun qaz halına keçməsi



metal natriumun standart buxarlanma istiliyi.



qaz halında xlorun atom halına keçməsinin standart istiliyi



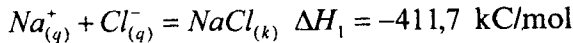
$I=50,16$  kC/q-ion qaz halında olan natriumun ionlaşma enerjisi.

d. Qaz halında



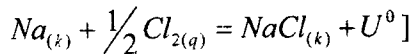
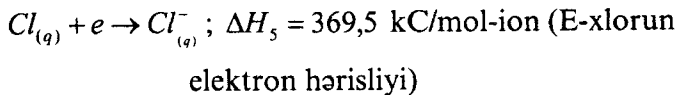
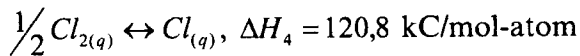
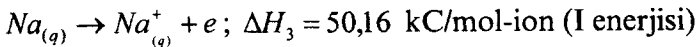
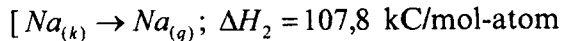
$E=-369,5$  kC/q-ion xlor atomunun ionlaşma enerjisi və ya xlorun elektrona hərisliyi.

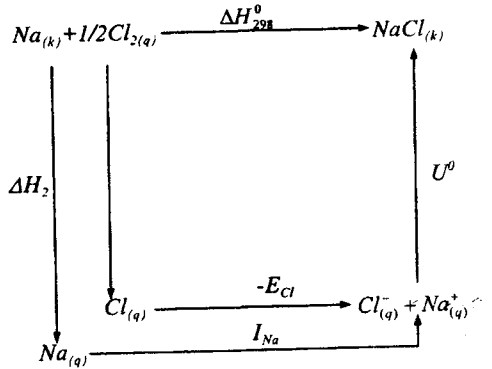
e. Qaz fazada ionların qarşılıqlı təsiri və  $NaCl_{(k)}$  əmələgəlmə



və ya qəfəs enerjisi ( $U^0$ ).

Proses sxematik olaraq aşağıdakı kimi təsvir olunur:





Hess qanununa əsasən  $\text{NaCl}_{(k)}$  əmələgəlmə entalpiyası ( $\Delta H_1$ ) aşağıdakı kimi hesablanır.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + I + E + U^0 \quad (12)$$

$$\Delta H_1 = -411,7 \text{ kC/mol}$$

$$\Delta H_2 = 107,8 \text{ kC/mol-atom}$$

$$\Delta H_3 = 120,8 \text{ kC/mol-ion}$$

$$I_{Na} = 50,16 \text{ kC/mol-ion}$$

$$E_{Cl} = -369,5 \text{ kC/mol-ion}^1$$

$$-411,7 = 107,8 + 120,8 + 50,16 - 369,5 + U^0$$

$$U^0 = -772,4 \text{ kC/mol.}$$

Born-Qaber termokimyəvi tənliyi altı hissədən ibarətdir. Tənlikdə əgər 5 faktor məlum isə onda tənliyə daxil

<sup>1</sup> Xlorun elektron hərəsiyliyi (3,61 eV), adətən, eV ilə ifadə olunur. Burada kC/q-ionla ifadə olunub. 1eV = 96,4 C; 3,61 eV Coula çevirdikdə 348 kC bərabər olur.

olan 6-cı faktoru hesablamaq olar. Ona görə də əvvəllər (1918) elementlərin elektron hərisliyini təyin etmək üçün Born-Qaber üsulundan istifadə olunmuşdur.

Qəfəs enejişinin ( $U^0$ ) mənfi və böyük qiymət alması NaCl kristalının davamlı və ekzotermik reaksiya üzrə alınmasını göstərir.

(12) tənliyinə əsasən bəzi birləşmələrin (məsələn, ArCl, NeCl, HeF, CsCl<sub>2</sub>, NaCl<sub>2</sub>) sintezinin mümkün olub-olmamasını müəyyən etmək olur. Məsələn, ArCl sintezində əmələgəlmə entalpiyasını ( $\Delta H_1$ ) hesablamaq üçün  $U^0$  məlum deyil. Hesablama aparmaq üçün fərz edək ki, ArCl NaCl tipində kristallaşır. Ar<sup>+</sup> ion radiusu  $r_{Na}^+$  və  $r_K^+$  ion radiusları arasında yerləşir. Bu halda ArCl qəfəs enerjisi -745 kC/mol olmalıdır ( $U_{NaCl}^0 = 764,4$  kC/mol,  $U_{KCl}^0 = 701,4$  kC/mol). Əgər qiymətləri (1) tənliyində yerinə qoyub hesablasaq,

$$Ar + \frac{1}{2} Cl_2 = ArCl, \Delta H_1$$

$$\Delta H_2 = 0$$

$$\Delta H_3 = 121 \text{ kC/mol-ion}$$

$$I = 1524 \text{ kC/mol-ion}$$

$$E = 369 \text{ kC/mol-ion}$$

$$U^0 = -745 \text{ kC/mol}$$

ArCl əmələgəlmə entalpiyası  $\Delta H_1 = +544$  kC/mol təşkil edir və o cümlədən, HeF üçün  $\Delta H_1 = +1066$  kC/mol, NeCl üçün  $\Delta H_1 = +1028$  kC/mol, CsCl<sub>2</sub> üçün  $\Delta H_1 = +213$  kC/mol

və s. Əmələgəlmə entalpiyasının yüksək və müsbət olması birləşmələrin davamsız olmasını və tez, asan parçalanmasını göstərir.

İon kristalların qəfəs enerjisini hesablamak üçün bir çox alimlər tərəfindən düsturlar təklif olunmuşdur. Mürəkkəbtərkibli birləşmələrin qəfəs enerjisini təqribi hesablamaq üçün 1941-ci ildə P.V.Qruşvitski üsul təklif etmişdir. Onun üsuluna görə, mürəkkəbtərkibli birləşmələr daha sadə qruplara bölünür, sonra sadə qrupların enerjiləri toplanır. Məsələn, mürəkkəbtərkibli anortit  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  neytral  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  və  $\text{SiO}_2$  sadə qruplara bölünür və onların qəfəs enerjisi toplanır.

$$U_{\text{CaO}} + U_{\text{Al}_2\text{O}_3} + U_{\text{SiO}_2} \quad (13)$$

1943-cü ildə A.F.Kapustinski

$$U = 287,2 \frac{\sum m z_1 z_2}{r_a + r_k} \left[ 1 - \frac{0,345}{r_a + r_k} \right] \quad (14)$$

burada  $\sum m$  formula vahidində ionların sayı,  $z_1$  və  $z_2$  ionların valentliyi,  $r_a$  və  $r_k$  uyğun anionların və kationların radiusudur. 287,2 və 0,345 sabit kəmiyyətdir. Sonralar A.E.Fersman və A.F.Kapustinski bir neçə düstur təklif etmişdir. Bu üsulların dəqiqliyi yüksək deyil.

Born-Qaber üsulunda tənlik (12)-də bütün ədədlər 3-5% dəqiqliklə təcrübi üsulla təyin olunur. Born-Qaber üsulu ilə bütün nəzəri hesablamaların dəqiqliyi yoxlanılır. Məsələn,

$$\text{CaF}_2 U_{\text{tacr.}} = 617,2; U_{\text{Born}} = 617,7; U_{\text{Kapus.}} = 624,4; U_{\text{Fers.}} = 638 \text{ kC/mol}$$

$$\text{CdF}_2 \quad U_{\text{tacr.}} = 661,9; \quad U_{\text{Born}} = 628,7; \quad U_{\text{Kapus.}} = 650; \quad U_{\text{Fers.}} = 701 \text{ kC/mol}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad U_{\text{tacr.}} = 3618; \quad U_{\text{Born}} = 3708; \quad U_{\text{Kapus.}} = 4063; \quad U_{\text{Fers.}} = 3724 \text{ kC/mol}$$

$$\text{ZnS} \quad U_{\text{tacr.}} = 852; \quad U_{\text{Born}} = 818; \quad U_{\text{Kapus.}} = 796; \quad U_{\text{Fers.}} = 857 \text{ kC/mol}$$

Qəfəs enerjisini təyin edərkən (12) tənliyindən  $E$  və  $U^0$  mürəkkəb birləşmələrdə təcrübi yolla təyin etmək çətin olduğu üçün nəzəri hesablamaların rolu böyükdür.

---

### 10.1. BƏRK CİSİMLƏRİN TƏMİZLƏNMƏSİ VƏ ƏRİNTİDƏN MONOKRİSTALLARIN ALINMASI

Hal-hazırda nüvə istilik energetikası, mikroelektronika, optiki materiallar sənayesi, lazer texnikası, elektron hesablayıcı texnika, cihazqayırma və s. sahələr təmiz və xüsusi təmiz monokristal materiallarla sıx əlaqədardır. Xüsusi təmiz Si, Ge sahəsində yeni elektron cihazlar meydana gəlmişdir. Ölçüsü  $3 \text{ mm}^2$  olan xüsusi təmiz silisium monokristalı üzərində 1400 trazit yerləşməsi miniatür mikrocihazları yaratmışdır.

Materialların təmizliyi onun fiziki və kimyəvi xassəsinə böyük təsir edir. Metalların təmizliyi onların əsl fiziki və kimyəvi xassəsinə əks etdirir. Metal təmizləndikcə onun elastikliyi, elektrikkeçiriciliyi, korroziyaya qarşı davamlılığı artır. Əvvəl kövrək hesab olunan Mn, Cr, V, Ti xüsusi təmizləndikdən sonra məlum olmuşdur ki, onlar asanlıqla döyülə bilir, xarakterik metal elastikliyə malikdir. Təmiz alüminium metalı elektriki yaxşı keçirir, dəmir kimi cinqildəyir. Cüzi miqdarda Sn və S qarışığı raket mexanikasında işlədilən ərintinin keyfiyyətini aşağı salır. Atom texnikasında işlədilən ərintinin tərkibində  $10^{-6} \%$  Hf qarışığı olduqda onu yararsız hala salır.

Yarımkeçiricilər texnikasında maddənin təmizliyinə xüsusi tələb var. Məsələn, silisiumda kənar qarışıqların

ümumi miqdarı  $10^{-11}$  %-dən artıq olmamalıdır. Radiotexnikada tətbiq olunan silisiumun təmizlik dərəcəsi  $3\cdot 6\cdot 10^{-8}$  % olmalıdır, bu isə xüsusi təmiz maddə hesab olunur. Xüsusi təmiz maddələrdə aşqarlar mikroaşqar adlanır. Yarımkəçiricilər texnikasında monokristallarda kimyəvi aşqarlardan əlavə quruluşda olan defektlər də aşqar rolu oynayır. Xüsusi təmiz maddələrdə mikroaşqarların təyin olunan miqdarından başqa təyin oluna bilməyən mikroaşqarların sayı da göstərilir. Məsələn, keçmiş sovet məkanında xüsusi təmiz maddələrin etiketlərində «Ос.ч.16-8» yazısı olurdu.<sup>1</sup>

[Keçmiş sovet məkanında kimyəvi reaktivlərin təmizliyinin təsnifatı: 1) чистый для анализа «чда» – analiz üçün təmiz; 2) чистый «ч» – təmiz; 3) химически чистый «хч» – kimyəvi təmiz. Bunların hər birinin ümumi İttifaq Dövlət Standartı var idi (ГОСТ). Məsələn,  $Ba(NO_3)_2$  üçün ГОСТ 3777-65.

Aşqar	% miqdarı		
	kimyəvi təmiz (хч)	analiz üçün təmiz (чда)	təmiz (ч)
$Ba(NO_3)_2$	99,5	99	99
Xlorid	- 0,005	0,01	0,02
Dəmir (Fe)	0,0005	0,002	0,005
Na və K	0,02	0,05	0,1

Bundan başqa hər ölkənin özünün təsnifatı var.

<sup>1</sup> «Ос.ч.16-8» Особое чистое вещество, 16 rəqəmi mikroaşqarın ümumi sayını, 8 rəqəmi isə təyin olunan mikroaşqarın miqradı  $\cdot 10^{-8}$  %.



*Məsələn, alman təsnifatı:*

*PPm (Post per.million) - $10^4\%$ ;*

*PPb (Post Per.billion) - $10^7\%$ .*

*İngiltərə təsnifatı:*

*5N8 -99,9998%;*

*2N5 -99,5%.*

*N hərfindən qabaq yazılan rəqəm ümumi doqquzların sayını, N – sonra yazılan axırıncı rəqəmdir, 5 rəqəmi ümumi doqquzların sayını, 8 isə axırıncı rəqəmdir və ya 2 rəqəmi ümumi doqquzların sayını 5 isə axırıncı rəqəmi göstərir.*

*Keçmiş sovetlər məkanında yarımkeçiricilər texnikası üçün aşağıdakı təsnifat verilmişdir:  $A_1, A_2, B_3, B_4, B_5, B_6, C_7, C_8, C_9$ . İndekslər 99-dan sonra olan doqquzların sayını göstərir.*

*Məsələn,  $A_1$  -99,9;  $10^{-1}\%$*

*$A_2$  -99,99;  $10^{-2}\%$*

*$A_3$  -99,999;  $10^{-3}\%$*

*$B_6$  -99,999999;  $10^{-6}\%$*

*«-«-«-«*

*$C_8$  -99,99999999;  $10^{-8}\%$*

*«-«-«-«*

*$C_{10}$  -99,9999999999;  $10^{-10}\%$*

*Bundan əlavə bu təsnifatın müxtəlif rəngli –qəhvəyi, boz, qırmızı, göy, narıncı və s. etikətləri olur.]*

Xüsusi təmiz maddələrin alınması çox çətin bir problemdir. Ən böyük çətinliyi ondan ibarətdir ki, aşqarların izinin xüsusi təmiz maddələrdə həll olması termodinamiki cə-

hətdən əlverişlidir. Sistemin (maddə+aşqar) sərbəst enerjisinin qiyməti mənfidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Təbiətdə mütləq təmiz maddə yoxdur, maddələrin çirklənməsi dönməz prosesdir. Sistemin entropiyası ( $\Delta S$ ) artır. Sistemin entropiyası həm kimyəvi aşqarlara və eyni zamanda fiziki aşqarlara – vakansiyaya, dislokasiyaya aiddir. Yarımkəçiricilər texnologiyasında, maddələri kənar atomlardan təmizləməklə bərabər ən vacib məsələlərdən biri də stexiometrik tərkibin sabit saxlanması və təkmil monokristalın alınmasıdır.

Müasir texnikanın, yarımkəçiricilər texnikasının mikroelektronikanın, optiki generatorların və s. təmiz və xüsusi-təmiz maddələrə böyük ehtiyacı var. Hazırda təmiz və xüsusi təmiz maddələrin alınması iki üsulla aparılır: kimyəvi və fiziki-kimyəvi. Bunlardan ən çox tətbiq olunanı: distilyasiya və rektifikasiya, ekstraksiya, adsorbsion və kristallaşdırma üsullarıdır. Bu üsulların heç biri ayrılıqda yüksək effektiv üsul deyil.

Kimyəvi üsulda ya aşqar və ya əsas kütlə kimyəvi reaktivlər vasitəsilə birləşmə halına salınır və sonra bir-birindən ayırırlar. Məsələn, silisiumu mineral turşularla işlədikdə onun tərkibində olan metalların miqdarını  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  % qədər azaltmaq olur. Kimyəvi üsulun imkanları geniş olsa da, ondan az istifadə edirlər.

Əsas kütlə ilə aşqarın kimyəvi xassəsi bir-birindən kəskin fərqləndikdə kimyəvi üsul müsbət nəticə verir. Kimyəvi

üsulün çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, kənardan əlavə aşqar qatılır.

Adsorbsiya üsulunun üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, aparatura cəhətdən sadədir və mikroaşqara qarşı selektivdir. Adsorbent kimi silikoqel ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), alümoqel (məy-yən qədər susuzlaşdırılmış  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), aktiv kömür, aktiv manqan oksidi, sink sulfid və s. işlədilir. Hər bir adsorbent ayrı-ayrı mikroaşqara qarşı həris olur, ona görə də çoxlaylı adsorbentdən istifadə olunur. Təmiz silisium almaq üçün xammal kimi istifadə olunan trixlor-silan ( $\text{SiHCl}_3$ ) silikoqel və alüminoqeldən ibarət ikilaylı adsorbentdən keçirərək borun və fosforun miqdarını  $10^{-8}\%$  kimi təmizləmək mümkündür. Xüsusi təmiz silisium almaq üçün tetra-xlor silisiumu ( $\text{SiCl}_4$ ) alüminium oksidi, aktiv kömür və silikogeldən ibarət üçlaylı adsorbentdən keçirirlər. Hal-hazırda qaz-adsorbsion və qaz-maye xromotoqrafiyadan istifadə olunur. Adsorbent kimi silikagel, alümogel, aktiv kömür işlədilir. Ultratəmiz germanium almaq üçün xammal kimi istifadə olunan  $\text{GeI}_4$  bir təmizlənmə prosesindən sonra 10-100 dəfə mikroaşqarlardan təmizlənir. Yarımkəçirici təmiz silisium almaq üçün, xammal kimi metil-trixlor silan ən təhlükəli mikroaşqar olan fosfor və bordan  $5 \cdot 10^{-7}\%$  və  $1 \cdot 10^{-6}\%$  kimi qaz-maye xromatoqrafiya üsulu ilə təmizlənir.

Ekstraksiya üsulu iki mərhələdən ibarətdir: ayırma və təmizlənmə. Ekstraksiyanın mahiyyəti tarazlıqda olan ikifazlı sistemdə komponentlərin müxtəlif cür həll olunmasının

dan ibarətdir. Tarazlıqda olan ikifazalı sistem çox vaxt sudan və üzvü həlledicidən ibarət olur.

Ekstraksiya miqdarı cəhətdən (kəmiyyətə) paylanma əmsalı ilə xarakterizə olunur:

$$K = \frac{C_E}{C_{su}}$$

$C_E$  – ekstraksiya olunan maddənin ekstragentdə həll olan miqdarı,  $C_{su}$  – ekstraksiya olunan maddənin suda həll olan miqdarıdır.

Bu o deməkdir ki, tarazlıqda olan fazada həll olan maddənin miqdarı onun ümumi qarışıqda olan miqdarından asılı deyil. Ekstraksiya üsulu atom texnikasında və yarımkəçiricilər texnikasında geniş tətbiq olunan üsuldur. Məsələn, ekstraksiya üsulu ilə  $\text{SiCl}_4$ -də ən təhlükəli olan misin miqdarını  $2 \cdot 10^{-6} \%$ ,  $\text{GeCl}_4$  –tərkibində təhlükəli olan stibiumun miqdarını  $1 \cdot 10^{-7} \%$  kimi çatdırmaq olur. Bundan əlavə distilyasiya, rektifikasiya və s. üsullar məlumdur. Praktiki olaraq xüsusi təmiz maddələri bütün üsulların kompleks tətbiqi nəticəsində almaq olur. Sənayedə və yarımkəçiricilər texnologiyasında xüsusi təmiz maddələrin alınmasında kristallaşma üsulu birinci dərəcəli rol oynayır. Ərintilərin kristallaşması üsulu ilə maddəni istənilən dərəcədə təmizləmək və eyni zamanda istənilən ölçüdə mükəmməl monokristal almaq olur. Yarımkəçiricilər sənayesində istifadə olunan materiallar: silisiumun və germaniumun  $A^{III}B^V$  ( $A^{III}$ -Ga, In;  $B^V$  –As, Sb) tipli,  $A^{II}B^{VI}$  ( $A^{II}$ -Zn, Cd;  $B^{VI}$  –S, Se) tipli;  $A^{IV}B^{VI}$

(A<sup>IV</sup>-Ge, Sn, Pb; B<sup>VI</sup>-S, Se, Te) tipli birləşmələri təmiz, mü-  
kəmməl monokristalları, ancaq ərintilərin kristallaşmasın-  
dan alınır. Bu isə XX əsrin ən böyük elmi və texniki nailiy-  
yətidir.

Ərintilərdən kristallaşma üsulu ilə xüsusi təmiz mad-  
dələrin alınması bir neçə üsulla həyata keçirilir. Onlardan,  
məsələn, zonalı əritmə və ya Pfann üsulu, Çoxralski üsulu,  
Bricman-Stokbarker üsulu və s. bu təmizləmə üsullarında  
maddə eyni zamanda monokristal halında kristallaşır. Bu  
üsulların əsasını tarazlıqda olan maye və bərk fazada aşqa-  
rın müxtəlif həll olması təşkil edir.

Qarışıqın maye və bərk fazada müxtəlif həll olması  
paylanma əmsalı ilə xarakterizə olunur.

$$K = \frac{C_b}{C_m}$$

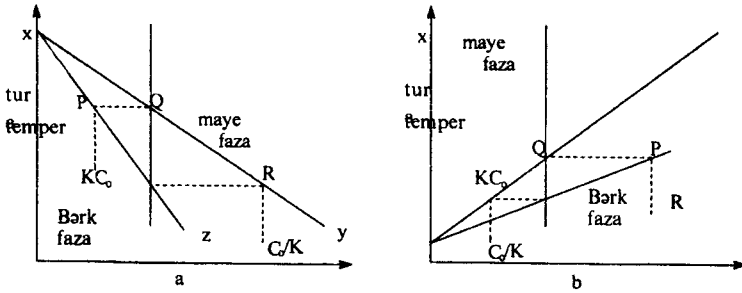
Burada  $C_b$ -bərk fazada aşqarın qatılığını,  $C_m$ -maye fazada  
aşqarın qatılığını göstərir. Bərk maddələrin təmizlənməsində  
ən çox zona əritmə üsulundan istifadə olunur.

## 10.2. Zonalı əritmə üsulu

Zonalı əritmə üsulunun əsasını Bricmanın «istişamətli  
kristallaşma» (1926) prinsipi təşkil edir. Bu üsulu 1952-ci ildə  
Pfann mühüm dərəcədə təkmilləşdirmiş və bərk cisimlərin  
təmizlənməsi, monokristalların alınması üçün effektiv üsul  
kimi təklif etmişdir. Ədəbiyyatda Pfann üsulu və ya «zonalı  
əritmə» üsulu kimi məlumdur. Bricman üsulunda bütöv kütlə

əridilib maye hala salınır. Pfann üsulunda isə uzun formada olan kütlənin balaca bir hissəsi əridilir və ərimiş zona kütlə boyu hərəkət edir. Hal-hazırda Pfann üsulu xüsusi təmiz maddələrin alınmasında, metalların təmizlənməsində geniş tətbiq olunur.

XX əsrin ortalarından bu vaxta kimi «zonalı əritmə» üsulunun texnologiyasında xeyli təkmilləşmə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bəzi aşqarlar əsas kütlənin ərimə temperaturunu aşağı salır. Bəzi aşqarlar isə əsas kütlənin ərimə temperaturunu yüksəldir (şəkil 10.1 a, b).



**Şəkil 10.1. Aşqarların bərk cisimlərin ərimə temperaturuna təsiri. Hal diaqramının bir hissəsi:**

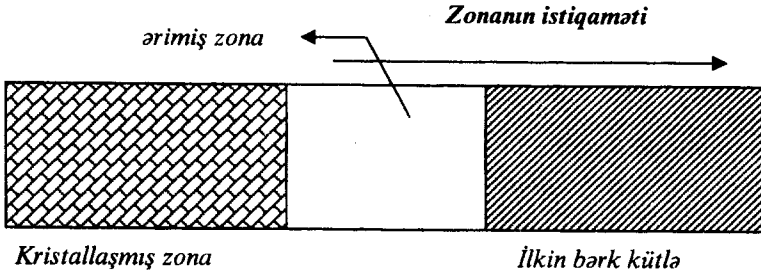
- a) maddənin ərimə temperaturu aşağı düşür;
- b) maddənin ərimə temperaturu artır.

Şəkil 10.1-də metalın tipik hal diaqramı verilmişdir. Tərkibi  $C_0$  olan ( $Q$  nöqtəsi) ərinti kristallaşmış  $P$  tərkibə malikdir. Əgər, tərkibi  $C_0$  olan ərinti soyudularsa, kristallaşmış fazanın tərkibi  $XZ$  oxu üzrə dəyişər. Əgər aşqar maye fazada yaxşı həll

olursa, onda paylanma əmsalı ( $K < 1$ ) vahiddən kiçik olur, əsas kütlənin ərimə temperaturu aşağı düşür. Aşqar bərk fazada yaxşı həll olursa, onda, əsas kütlənin ərimə temperaturu artır, paylanma əmsalı ( $K > 1$ ) vahiddən böyük olur.  $K < 1$  qiymətində aşqar maye fazada yaxşı həll olur və ona görə də, maye faza (kristallaşma cəbhəsi) qabağa hərəkət edərək aşqarı özü ilə axıra çatdırır.  $K > 1$  qiymətində aşqar bərk fazada yaxşı həll olur, maye faza (kristallaşma cəbhəsi) qabağa hərəkət etdikcə aşqar bərk fazanın içərisində qeyri-bərabər paylanır.  $K = 1$  qiymətində praktiki təmizlənmə getmir. Aşqarın paylanma əmsalını və maye zonanın enini təyin etmək üçün bir çox təqribi hesablama üsulu məlumdur. Təqribi Pfann üsulu, ancaq çox vaxt təcrübə yolu ilə təyin olunur. Fiziki və kimyəvi xassəsi bir-birinə yaxın olan metalları zona ərimə üsulu ilə təmizləmək mümkün olmur. Məsələn, Fe, Co, Ni fiziki və kimyəvi xassəsi bir-birinə yaxın olduğu üçün onları zonalı əritmə üsulu ilə deyil, ion əvəzetmə xromotoqrafiya üsulu ilə bir-birindən ayırırlar.

Zonalı əritmə üsulunda təmizlənmənin effektivliyi maye zonanın enindən və yerdəyişmə sürətindən asılıdır. Maye fazanın kiçik sürətlə yerdəyişməsində maye-bərk fazada diffuziya tarazlığı yaranır. Yerdəyişmə böyük sürətlə baş verərsə, aşqar maye fazaya diffuziya etməyə imkan tapmır, aşqarın bir hissəsi bərk fazanın tərkibində qalır. Ona görə də zonanın eni və yerdəyişmə sürəti təcrübə ilə müəyyən edilir. Metallarda maye zonanın yerdəyişməsi 0,6-

dan 15 cm/saat arasında dəyişir. Temperaturu dəqiq tənzimlədikdə maddə monokristal halında alınır. Zonanın uzunluğu müxtəlif şəraitdən – təmizlənən maddənin fiziki xassəsindən



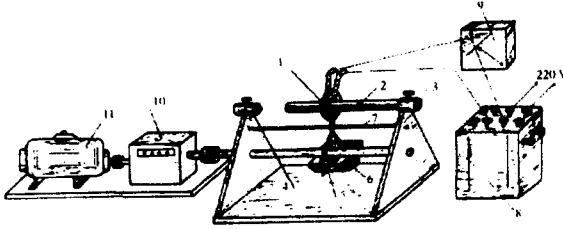
dən asılıdır (şəkil 10.2).

**Şəkil 10.2. Zonalı əritmə üsulunun sxemi.**

Ən yaxşı təmizlənmə ərimiş zonanın eni ərintinin ümumi uzunluğuna bərabər olanda gedir. Zona əritmə üsulu ilə təmizlənmə adətən üfüqi vəziyyətdə aparılır, laboratoriya şəraitində maddə  $l=18-20$  cm olan kvars ampulaya doldurulub  $0,103-0,01013$  kilopaskal ( $10^{-3}-10^{-4}$  mm.civə sütunu) kimi havasızlaşdırıldıqdan sonra ampulanın ağzı oksigen qaz lampası ilə bağlanır. İşçi ampula zona əritmə qurğusunda yerinə bərkidilir (şəkil 10.3).

Zonalı əritmə üsulunun qurğusu çox sadədir, onu istənilən laboratoriya şəraitində yığmaq mümkündür. Qurğuda ya qızdırıcı ya da içərisində maddə olan ampula hərəkət edir. Təmizlənmənin effektini artırmaq üçün arabacığın üzərində eyni zamanda bir neçə qızdırıcı bərkidilir (şəkil 10.4).



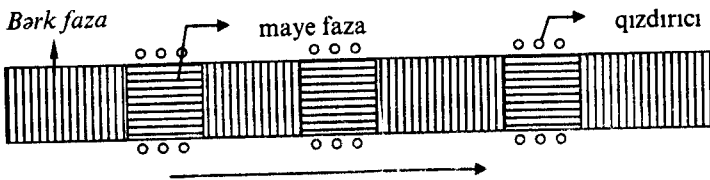


**Şəkil 10.3. Zonalı əritmə üsulunun qurğusu:**

**1-qızdırıcı; 2-kvars ampula maddə ilə; 3-ampula tutan; 4-dayanacaq; 5-mufta; 6-arabacıq; 7-istiqamətləndirici vint; 8-cərəyan mənbəyi; 9-ampmetr; 10-reduktor; 11-motor PDS.**

Təmizləmə prosesində bir təmizləmə aktı başa çatandan sonra qurğunu sökmədən, ampulanı sındırmadan, hərəkət edən qızdırıcı sistemi yenidən əvvəlki vəziyyətə gətirib təmizlənmə prosesini lazımı qədər təkrarlamaq olur. Ona görə də «zonalı əritmə» üsulu asanlıqla təkrar olunan effektiv üsuldür. Xüsusi təmiz maddələri də, ancaq bu üsulla alırlar. Əgər  $K < 1$  olarsa, onda, bütün aşqar kütlənin axırında toplanır. Proses qurtarandan sonra qurğu sökülür, ampula sındırılıb içərisindən kütlə çıxarılıb çirklı hissəsi kəşib atılır.

Sonra təmizlənmiş kütlədən monokristal almaq üçün istifadə olunur.



### ***Səkil 10.4. Çoxsaylı təmizlənmənin sxemi.***

3 qızdırıcısı olan qurğudan istifadə olunarsa, iki təmizlənmə aktından sonra 6 dəfə təmizləmə gedir. Paylanma əmsalı  $K < 1$  olan halda ərimiş zona soldan sağa getdikcə aşqar bərk fazadan maye fazaya diffuziya edib və nümunənin axırında toplanır.  $K > 1$  olan halda aşqar bərk fazada yaxşı həll olur və bərk fazaya diffuziya edib, aşqar bərk fazada paylanır.

*[Praktiki olaraq zona əritmə üsulu ilə  $In_2Se_3$  mikroaşqarlardan Pb, Ag, Sn, Cu, Sb, Ni, Hg, Cd effektiv təmizlənməmiş və monokristal halında alınmışdır.]*

*$In_2Se_3$  10-20 qram miqdarında elementar indium və selenədən bir başa  $1000^\circ C$  temperaturda havasızlaşdırılmış ( $0,00103$  kPa və ya  $10^{-4}$  mm.civə süt.) kvarts ampulada sintez olunur.*

*Sintez ikitemperaturlu şaquli vəziyyətdə olan sobada aparılır, yuxarı zonanın temperaturu  $T_1$ , aşağı zonanın temperaturu  $T_2$ ;  $T_1 > T_2$ . Sintez vaxtı dövrü olaraq soba fırladılır ərinti qarışdırılır. Sintez qurtarandan sonra əvvəl aşağı zonanın qızdırıcısı, sonra isə yuxarı zonanın qızdırıcısı söndürülür. Bu isə reaksiyanın tam getməsinə təmin edir. Bu şəraitdə selen buxarı müşahidə olunmur və  $In_2Se_3$  bircinsli alınır. Tərkibin eynicinsli olması rentgen faza və termiki analiz üsulu ilə təsdiq olunur. Uzunluğu  $l=100-150$  mm, daxili diametri 10 mm*

<sup>1</sup> З.С.Медведева, Т.Н.Гулиев, Л.А.Егоров «Сложные полупроводники». Баку, Изд. АН Аз ССР, стр 50.

olan ampula üçün Pfannın təqribi hesablamə üsuluna görə ərimiş zonanın eni 5 mm götürülmüşdür.

Sintez olunmuş  $In_2Se_3$  təmizlənməsi  $10^4$  mm civə sütununa kimi havasızlaşdırılmış kvarts ampulada aparılır. Selenin buxarlanmasının qarşısını almaq üçün ampula 1 atmofser təzyiqdə spektral təmiz arqonla doldurulur. Ərimiş zonanın temperaturu  $950-960^\circ C$  götürülmüşdür ( $In_2Se_3$  ərimə temperaturu  $900^\circ C$ ). Təmizlənmə prosesində təmizlik dərəcəsi spektral analiz vasitəsilə yoxlanılmışdır.

Təmizləmə prosesində ərimiş zonanın hərəkət sürəti 6mm/saat-20mm/saat arasında dəyişdirilmişdir. Məlum olmuşdur ki, ən effektiv təmizlənmə 6 mm/saat sürətində gedir, amma nəzəri hesablamaya görə effektiv təmizlənmə 15mm/saat sürətdə olmalı idi. Ərimiş zonanın 8 təmizləmə aktından sonra  $In_2Se_3$  təmizliyi ilkin təmizliyə nisbətən 2-3 dəfə artmışdır.

Aparılmış təcrübələrin və spektral analizin nəticələrinə əsasən  $C=KC_0(1-g)^{k-1}$  tənliyinin qrafiki həllinin köməyiylə paylanma əmsalının təqribi qiyməti hesablanmışdır. Burada,  $C_0$  – ilk aşqarın qatılığı,  $C$  – ərintidə «g» məsafədə (kristallaşma cəbhəsinin hərəkətə başladığı nöqtə) olan aşqarın qatılığı,  $K$ –effektiv paylanma əmsalıdır.]

Hesablamaya görə  $In_2Se_3$ -də paylanma əmsalının aşağıdakı qiymətləri

Aşqar	Fe	Si	Pb	Sn	Ag	Cd	Cu	Ni	Hg	Sb
K	0.5	0.4	$9 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0.6	$9 \cdot 10^{-2}$	0.2	0.6	$4 \cdot 10^{-2}$

alınmışdır.

Zonalı əritmə üsulunda  $In_2Se_3$  təmizlənməsilə parallel  $4 \times 15$  mm ölçüdə monokristal  $In_2Se_3$  lövhələr alınmışdır (şəkil 10.5). Rentgen analizi vasitəsilə təsdiq olunmuşdur ki, alınmış monokristal  $\alpha - In_2Se_3$  ibarətdir.



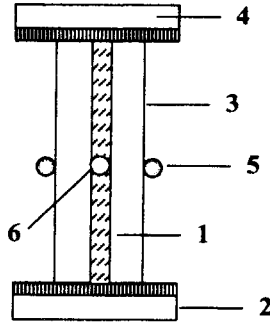
*Şəkil 10.5. Zonalı əritmə üsulu ilə alınmış monokristal  $\alpha - In_2Se_3$ .*

### 10.3. Kontaktsız zonalı əritmə üsulu

Kontaktsız zonalı əritmə üsulu 1953-cü ildə Kek və Qalleem tərəfindən təklif olunmuş və «üzən zona» adlandırılmışdır. Bu üsul ilə təmizləmə şaquli vəziyyətdə aparılır (şəkil 10.6).

Uzun nazik truba formasına salınmış polikristal kütlə vakuum şəraitində şaquli vəziyyətdə hər iki ucundan qurğuya birləşdirilir. Sonra kütlənin bir nöqtəsində (şəkil 10.6, nöqtə 6) lazer şüası ilə əridilərək maye zonası yaradıb və zonalı əritmə üsulunun prinsipilə kütlə təmizlənir. Həmin kütlədən kontaktsız üsul ilə monokristal almaq üçün kütlənin aşağı ucuna kristal özək bərkidilir. Sonra ərimiş «nöqtə» yuxarıdan aşağıya hərəkət etdirilərək özəyə cətdirilib özəyin

səthi əridilir və ərimiş «nöqtənin» hərəkət istiqaməti dəyişdirilir. Kontaktsiz təmizləmə üsulunda təmizlənən maddə konteynerin divarları ilə təmasda olmur və ona görə də kontaktsiz təmizləmə üsulu adlanır. Səthi ərimiş monokristal özək sonra monokristalın yetişməsində mərkəz rolu oynayır. Məsələn, silisiumu təmizləyərkən kütləni kvars sıxıcıya birləşdirəndə maye şüşə ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) və toz halında olan  $\text{SiO}_2$  qarışıqından istifadə olunur. Kontaktsiz təmizləmə üsulu əsasən ərimiş halda konteynerin materialı ilə reaksiyaya girə bilən maddələrin (məsələn, Si, Ge) təmizlənməsində istifadə olunur. Zonalı əritmə üsulunda temperatur müxtəlif üsullarla alınır. Məsələn, W, Mo, Ti, Ta,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  təmizləyəndə və ya monokristalını alanda istiqamətlənmiş elektron şüasından istifadə olunur və  $3500^\circ\text{C}$  temperatur alınır. Bu üsul ilə  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{ərimə}}=2050^\circ\text{C}$ ) monokristalı alınmışdır. Məsələn, başqa üsullarla təmizlənən silisiumun təmizliyi cihaz hazırlanması üçün kifayət etmir, ona görə də xüsusi təmiz silisium almaq üçün axırncı mərhələ kimi kontaktsiz təmizləmə üsulundan istifadə olunur. Onun üçün nazik boru formasında olan silisium (1) kvars şüşənin içərisinə yerləşdirilib 2 və 4 sıxaclar vasitəsilə bərkidilir. Kvars şüşənin havası  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mm. civə sütununa kimi sorulur və qızdırıcı vasitəsilə əridilib maye zona yaradılır. Bu üsul ilə silisiumun təmizlənməsini istənilən qədər təkrar etmək olur.



*Şəkil 10.6. 1 -təmizlənən maddə; 2,4-sıxaclar; 3 -kvars boru; 5 -qızdırıcı; 6 -ərimiş zona.*

#### 10.4. Bricman-Stoqbarger üsulu ilə monokristalların alınması və təmizlənməsi

Hal-hazırda sulu məhluldan, qaz, maye və ərintilərdən monokristalların alınması, sənaye miqyasında bütün dünya üzrə öyrənilir və tədqiq olunur. Maddələrin əsas fiziki-kimyəvi və fiziki xassəsi monokristal maddələrdə əks olunur. Ultrabənövşəyi və infraqırmızı şüaları buraxan optiki prizmalar və linzalar NaCl, LiF, CaF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> və s. monokristallardan hazırlanırlar. Bu birləşmələrin iri təkmil monokristalını almaq çətin problemdir. Ancaq bu çətinliyə baxmayaraq, texnika gündən-günə yeni xassəyə malik monokristal maddələr tələb edir. Sənayedə kvarsın (SiO<sub>2</sub>) və seqnet duzunun (C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>O<sub>6</sub>NaK·4H<sub>2</sub>O) monokristalına ehtiyac tələb olunur.

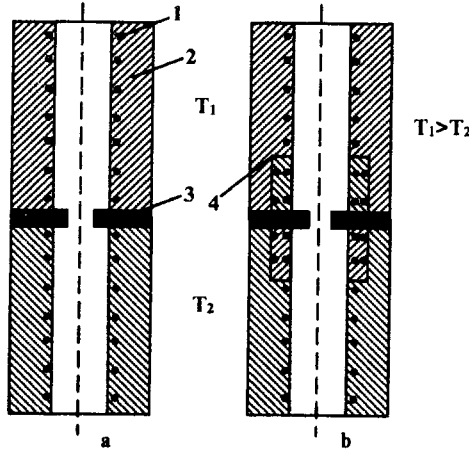
Üzvi və qeyri-üzvi maddələrin təmizlənməsi və monokristalların alınması üçün sulu məhlullardan geniş istifadə olunur. Sulu məhlullardan olduqca böyük həcmli monokris-

tal almaq mümkündür. Məsələn, ABŞ-da «Bell telefon» firmasının laboratoriyasında 4 ay müddətində sulu məhluldan çəkisi 17 kq olan ammonium dihidrofosfatın ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) monokristal və ya «Peter Spens» firmasında kalium-alüminium zəyinin ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 100 kq ağırlıqda monokristal yetişdirmişdir. Sulu məhlulda monokristal yetişdirmənin vacibliyi başqa bir misalda da təsdiq olunur. Məsələn, «Uestern elektrik» firması 1955-ci ildə etilendiamin tar taratın (EDT) 40 000 yarım kiloqramlıq monokristalını yetişdirmişdir. Məhlullarda monokristalların alınması nəzəriyyəsi qaz fazada monokristalların alınması nəzəriyyəsilə eynidir. Xüsusi təmiz materialların monokristalları fenomenal davamlılığa malikdir. Məsələn, monokristal dəmir teli  $70\,000\text{ kq/cm}^2$  ağırlığı saxlayır.

Ərintilərdən monokristalların alınma üsullarından biri də Bricman-Stokbarger üsuludur. Bu üsulun əsası 1923-cü ildə Tamman, 1924-cü ildə Ovreimov, 1932-ci ildə Bricman və 1936-cı ildə Stokbarger tərəfindən qoyulmuş və inkişaf etdirilmişdir. Bricman-Stokbarger üsulu 2 variantda mövcuddur: üfüqi və şaquli vəziyyətdə. Ən sadə və geniş yayılan şaquli variantdır. Qurğu 2 zonadan – I və II (yuxarı və aşağı) ibarətdir, zonalar arasında temperatur fərqi yaratmaq üçün qızdırıcıların arası platin lövhə ilə kəsilir və temperatur fərqinin kəskin olması üçün bəzən I və II zonanın birləşdiyi yerdə əlavə qızdırıcı qoyulur (şəkil 10.7). Hər qızdırıcının uzunluğu ~24-25 cm olur. Qızdırıcılar sərbəstdirlər – ayrılıqda latr, ampermetr, termocutlə təhciz olunur. Sistem germe-

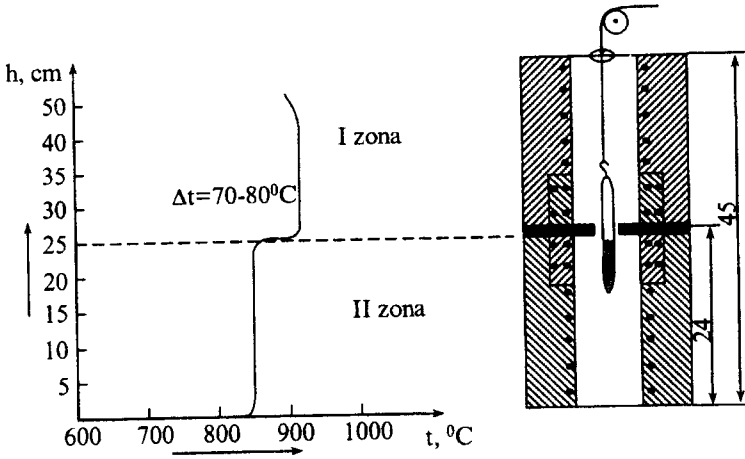
tik, temperaturu sabit, mexaniki titrəyiş və vibrasiyaya davamlı olmalıdır. Yuxarı zonanın temperaturu ( $T_1$ ) maddənin ərimə temperaturundan  $\Delta t=70-80^\circ\text{C}$  artıq, aşağı zonanın ( $T_2$ ) temperaturu maddənin kristallaşma temperaturundan  $\Delta t=70-80^\circ\text{C}$  az olmalıdır.

Bricman üsulunda kristalın əmələgəlmə sürəti 10mm/saatla 1 mm/saat arasında dəyişir. Kristalın əmələgəlmə sürəti nə qədər az olsa, kristalın keyfiyyəti o qədər yüksək olur. Kristal cəbhəsi düz və üfüqi olmalıdır (şəkil 10.8).



**Şəkil 10.7. Bricman üsulunda sobanın sxemi: a) iki temperaturu; b) üç temperaturu soba.**

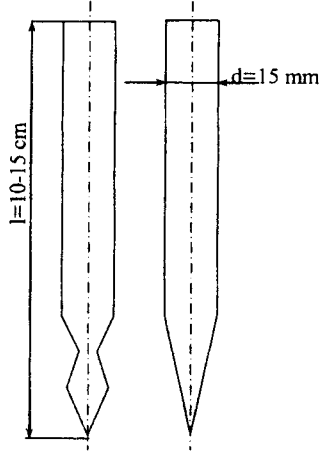




**Şəkil 10.8. Üç temperaturlu sobanın en kəsiyi.**

Bricman üsulunun müxtəlif variantlarından istifadə edib  $A^{IV}B^{VI}$  (PbS, PbSe, PbTe) və  $A^{III}B^V$  tip (InAs, InSb, GaAs, GaSb) birləşmələrin monokristalları alınmışdır.

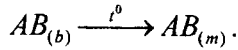
Bricman üsulunda konteyner kimi kvarts ampuladan istifadə olunur. Kvarts şüşə inertdir, əsas maddə ilə reaksiyaya girmir, termiki cəhətdən davamlıdır, istidən genişlənmə əmsalı çox azdır. İşçi ampulanı maddə ilə doldurub  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mm.civə sütununa kimi havasızlaşdırıb, ağzını oksigen-qaz lampası ilə bağlayırlar. Kristallaşma prosesində çoxlu kristal mərkəzinin yaranmasının qarşısını almaq üçün işçi ampulanı müxtəlif formada hazırlayırlar (şəkil 10.9).



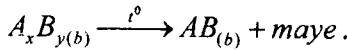
**Şəkil 10.9. Bricman üsulunda istifadə olunan işçi ampula.**

Əgər maddə kvars şüşəyə yapışarsa, onda ampulanın içəri divarları grafitlə örtülür. Soyuma prosesi geniş miqyasda kristallaşmaya imkan verən mexanizm vasitəsilə həyata keçirilir.

Bərk cisimlər əriməsinə görə konqruent və inkonqruent olurlar. Konqruent əriyən maddələrdə maye və bərk fazanın tərkibi dəyişmir. Məsələn,



İnkonqruent birləşmələr əriyəndə onların tərkibi dəyişir. Məsələn,



İnkonqruent birləşmələr ərimə temperaturuna çatmamış parçalanır, tərkibi məlum olan yeni bərk fazaya və tərkibi məlum olmayan maye fazaya çevrilir. Konqruent və inkonqruent birləşmələr ərimə termoqramlarına görə bir-birindən fərqlənir. İnkonqruent maddələrdə ərimə temperaturu əvəzinə parçalanma temperaturu deyilir. Konqruent birləşmələrin monokristalını alarkən onların, ancaq ərimə temperaturunu bilmək kifayətdir. İnkonqruent birləşmələrin monokristalını almaq üçün sistemin hal diaqramının məlum olması vacibdir.

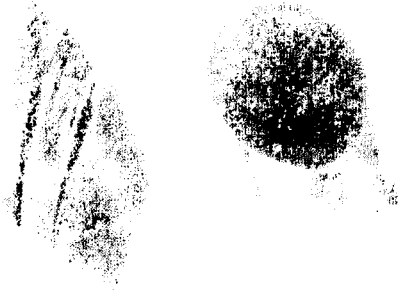
Praktiki olaraq *In – Se* sisteminin hal diaqramı öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, sistemdə 4 kimyəvi birləşmə:  $In_2Se$ ,  $InSe$ ,  $In_5Se_6$  və  $In_2Se_3$  əmələ gəlir (səh.164, şəkil 7.19). Bunlardan  $In_2Se$  və  $In_5Se_6$  inkonqruent,  $InSe$  və  $In_2Se_3$  isə konqruent əriyir. Bricman-Stoqbarger üsulu ilə bu birləşmələrin ərintidən monokristalları alınmışdır.

Polikristal  $In_2Se_3$  və  $InSe$  stexiometrik tərkibdə elementar idium və seləndən havasız şəraitdə – vakuumda kvars ampulada sintez edilmiş, RFA və DTA vasitəsilə birləşmələrin konqruent birləşmə olduqları təsdiq olunmuşdur.

Polikristal  $In_2Se_3$  və  $InSe$  stexiometrik tərkibdə götürülmüş elementlərdən sintez olunmuşdur. İşçi ampula üçzonalı Bricman qurğusunda mexaniki üsulla – 1-2 mm/saat

sürətlə soyudulmuş, temperaturun sabitliyi və vibrasiyaya qarşı davamlılığı təmin olunmuşdur (şəkil 10.8) <sup>1</sup>.

Proses qurtarandan sonra sistem otaq temperaturuna kimi soyudulmuş, xarici görünüşcə mükəmməl, laylı, çəkisi 10 qram olan monokristal alınmışdır. Monokristalın  $\alpha - In_2Se_3$  olması rentgen faza analiz ilə təsdiq olunmuşdur (şəkil 10.10).



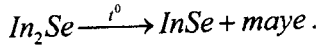
**Şəkil 10.10. Bricman üsulu ilə alınmış  
 $\alpha - In_2Se_3$  monokristalı.**

Bricman üsulu ilə monokristal yetişdirərkən eyni zamanda təmizlənmə gedir, aşqar monokristalın axırında toplanır. Bricman üsulu bir təmizlənmə aktında təmizlənmə zona əritmə üsuluna nisbətən daha effektiv olur, amma Bricman üsulunda təmizlənmə aktını təkrarlamaq olmur.

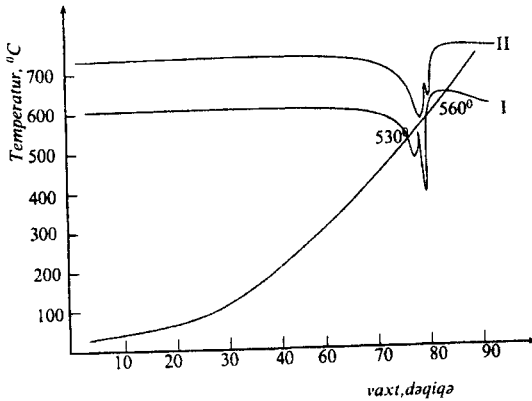
<sup>1</sup> З.С.Медведева, Т.Н.Гулиев -- Изв.АН ССР. Неорг.материалы, т.1, № 12, стр. 2128 (1965).

### 10.5. İnkonqruent birləşmələrin ərintidən monokristallarının alınması

$In_2Se$  və  $In_3Se_6$  inkonqruent birləşmələrdir. Bu birləşmələr qızdırılarkən ərimə temperaturuna çatmamış parçalanırlar, inkonqruent birləşmələrdə maye faza ilə ilkin bərk fazanın tərkibi bir-birindən fərqlənir.  $In_2Se$   $540^{\circ}C$  əriməmiş parçalanır:

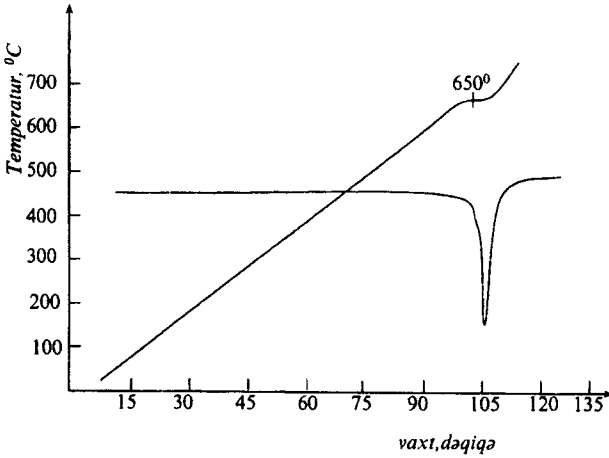


İnkonqruent birləşmələrin termoqramması konqruent birləşmələrin termoqrammasından kəskin fərqlənir (şəkil 10.11).



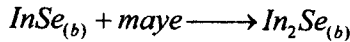
Şəkil 10.11. İnkonqruent  $In_2Se$  birləşməsinin termoqramı.

İnkonqruent birləşmələrdə parçalanma zamanı termoqramda pik ikiləşir konqruent birləşmələrdə ilkin bərk və maye fazanın tərkibi dəyişmir, termoqramda pik ikiləşmir. Məsələn, *InSe* konqruent birləşmədir, 630°C əriyir. Termoqramda ərimə temperaturuna uyğun bir pik alınır (şəkil 10.12).



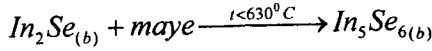
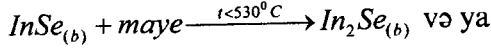
**Şəkil 10.12. Konqruent *InSe* birləşməsinin termoqramı.**

Hal diaqramından görüldüyü kimi, *In<sub>2</sub>Se* peritektik reaksiya üzrə əmələ gəlir:

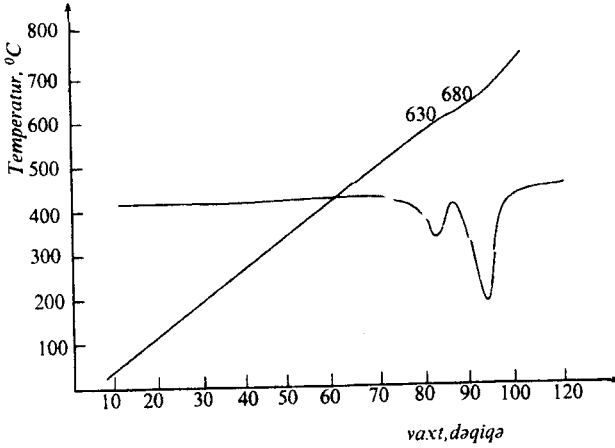


Bircinsli inkonqruent birləşmələri (*In<sub>2</sub>Se* və *In<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>*) almaq üçün onlar stexiometrik tərkibdə, parçalanma tempe-

raturundan 70-80°C aşağı temperaturda vakuüm şəraitində (10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> mm.civə sütunu) uzun zaman homogenləşdirilir.

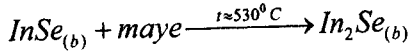


İnkonqruent  $\text{In}_5\text{Se}_6$  peritektik parçalanması 630°C başlayır və 680°C əriyib qurtarır (şəkil 10.13).

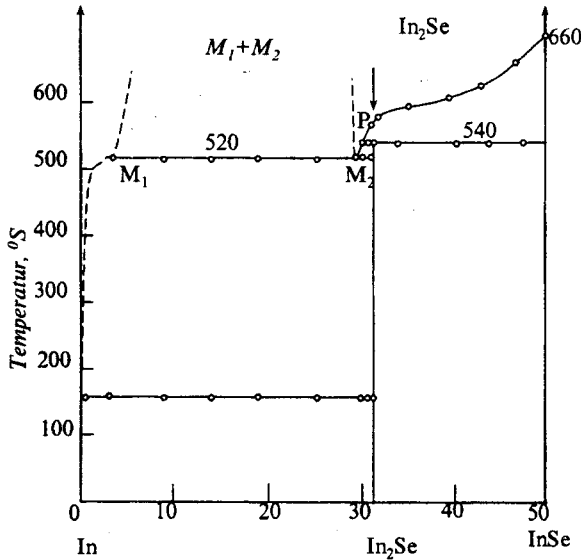


**Şəkil 10.13. İnkongruent  $\text{In}_5\text{Se}_6$  birləşməsinin termogramı.**

Peritektik birləşmələr polikristal halda çox çətin xüsusi şəraitdə uzun müddət (3000 saat) sintez olunur.



Peritektik birləşmələri stexiometrik tərkibdə sintez etmək və onların monokristalını almaq olduqca çətinidir. Ona görə də  $In_2Se$  monokristalını almaq üçün  $In-Se$  sisteminin hal diaqramına əsasən rejim seçilir.  $In_2Se$  monokristalını almaq üçün indium metalının artığında (80-90%)  $v=3$  mm/saat kristallaşma sürətində,  $T_1=520^{\circ}C$  temperaturda optimal rejim seçilmişdir. Bu rejimdə 8-9x3-4 mm ölçüdə tərəfləri yaxşı görünən kifayət qədər bərk  $In_2Se$  monokristalı alınmışdır. Hal diaqramına görə seçilmiş tərkibdə (80-90% In) kristallaşma zamanı bir başa ilkin  $In_2Se$  monokristalı alınır (şəkil 10.14).



Şəkil 10.14. In-In<sub>2</sub>Se sahəsində hal diaqramı.

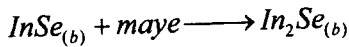


Alınmış monokristal rombik quruluşda kristallaşır:  
 $a=15,24 \text{ \AA}$ ;  $b=12,32 \text{ \AA}$  və  $c=4,075 \text{ \AA}$  (şəkil 10.15).

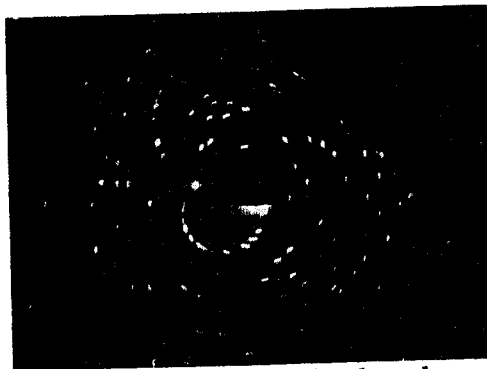


*Şəkil 10.15. 90% indium ərintisindən alınmış  
 $In_2Se$  monokristalı.*

$In_2Se$  alınması aşağıdakı kimi gedir. Tərkibi «P» olan maye kristal  $InSe$  ilə qarşılıqlı təsirdə olub,  $In_2Se$  kristalını əmələ gətirir:

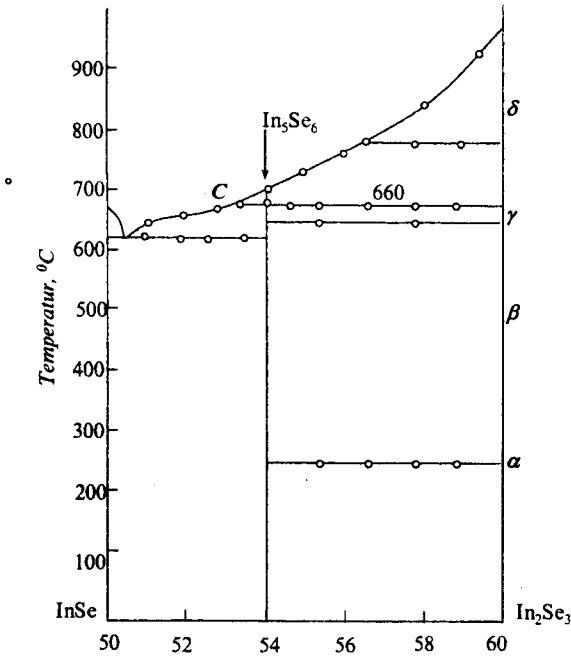


Kristalın monokristallığı laueqramma ilə təsdiq olunur (şəkil 10.16).



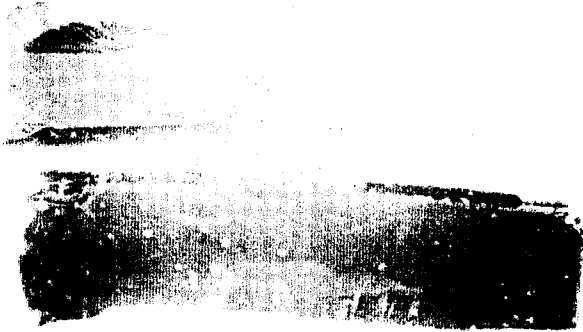
*Şəkil 10.16.  $In_2Se$  monokristalının laueqramı.*

$In_3Se_6$  birləşməsi  $In-Se$  sistemində ikinci inkonkruent birləşmədir.  $In_3Se_6$  polikristal, xüsusilə monokristal halda stexiometrik tərkibdən (54,3%  $Se$  və 45,64%  $In$ ) almaq olduqca çətindir. Ona görə də  $In_3Se_6$  monokristalını almaq üçün  $In-Se$  sisteminin hal diaqramına uyğun optimal rejim seçilməlidir. Optimal rejim olaraq indium metalın artığı (47,5%) və kristallaşma sürəti  $v=1,2$  mm/saat seçilmişdir (şəkil 10.17).



**Şəkil 10.17.  $InSe-In_2Se_3$  sahəsində hal diaqramı.**

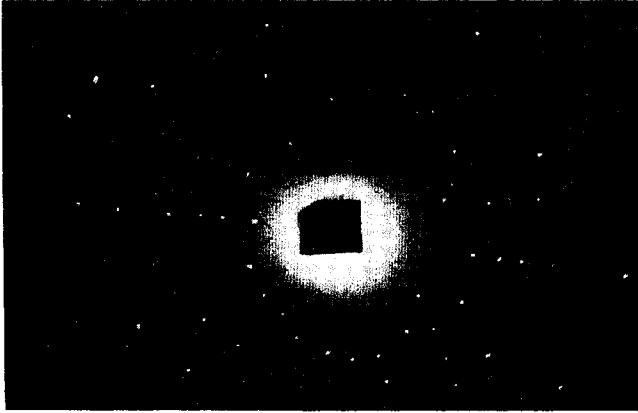
Bu rejimdə ölçüsü 4x12 mm olan, tərəfləri yaxşı görünən, parlaq səthə malik olduqca kövrək və bərk  $In_5Se_6$  monokristalı alınmış və kristallik parametrləri:  $a=17,43 \text{ \AA}$ ;  $b=4,1 \text{ \AA}$  və  $c=9,39 \text{ \AA}$ ;  $\beta=100,5^\circ$  təyin edilmişdir (şəkil 10.18).



**Şəkil 10.18. İndium metalın artığında alınmış  $In_5Se_6$  monokristalı.**

Hal diaqramına uyğun seçilmiş tərkibdə (47,5%In) əmələ gələn ilkin kristal  $In_5Se_6$  monokristalından ibarətdir. Bu üsul çoxsaylı inkonqruent birləşmələri monokristal halında almaq üçün ən real üsuldür. İnkonqruent birləşmələrin ərintidən iri monokristalını almağın başqa üsulu olmadığı üçün çoxsaylı peritektik birləşmələrin kristalloqrafiyası və fiziki xassəsi praktiki olaraq öyrənilməmişdir.

Alınmış  $In_5Se_6$  monokristal olması laueqram ilə təsdiq olunmuşdur (şəkil 10.19).



**Şəkil 10.19.  $In_5Se_6$  monokristalın laueqramı.**

Termoqramda qeyd olunan  $T=630^{\circ}C$  və  $680^{\circ}C$  peritektik parçalanmanı və ərimə temperaturunu göstərir. Monokristalın yetişdirilməsi stexiometrik tərkibdə və indium metalının artığında müxtəlif soyutma sürətilə aparılmışdır.

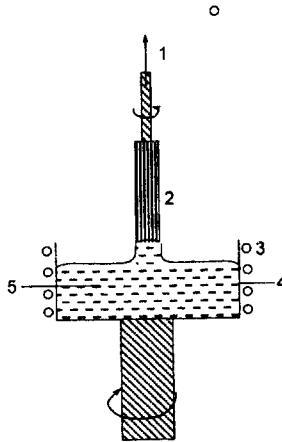
Qeyri-stexiometrik tərkibdə kristallaşma sürəti ( $v=1,2 \frac{mm}{saat}$ ) peritektik birləşmənin və monokristalın əmələ gəlməsinə uyğun gəlir (şəkil 10.18).

Soyuma sürəti minimum olduqda (0,3-0,8 mm/saat) hal diaqramında «C» nöqtəsinə uyğun gələn maye fazanın xüsusi çəkisi kristal  $In_2Se_3$  xüsusi çəkisindən az olduğu və uzun zaman tarazlıq vəziyyətində qaldığı üçün  $In_2Se_3$  kristal ampulanın dibinə çökür,  $In_5Se_6$  kristalının əmələ gəlməsi dayanır. Ampulanın dibində  $In_2Se_3$  çökməsi DTA və RFA vasitəsilə təsdiq olunmuşdur.

### 10.6. Çoxralski üsulu

Bu üsulun əsası 1915-ci ildə Nakken tərəfindən qoyulmuş, 1918-ci ildə Çoxralski tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Hazırda Çoxralski üsulu adlanır.

Üsulun əsas mahiyyəti ondan ibarətdir ki, kiçik monokristalın (özəyin) az bir hissəsini ərintinin içərisinə daxil edib, sonra mexanizm vasitəsilə yavaş sürətlə dartırlar. Monokristal özəyin temperaturu, ərintinin temperaturundan aşağı olmalıdır. Bu vaxt kristal özək kiçik sürətlə dartılarda mayeni özü ilə dartır və ərinti kristallaşır. Bu üsul ilə müəyyən qaydalara əməl etməklə böyük monokristal yetişdirmək olur (şəkil 10.20).



**Şəkil 10.20. Çoxralski aparatının prinsipial sxemi:**  
**1 – dartmanın istiqaməti; 2 – monokristal; 3 – qızdırıcı;**  
**4 – tiqel; 5 – ərinti.**

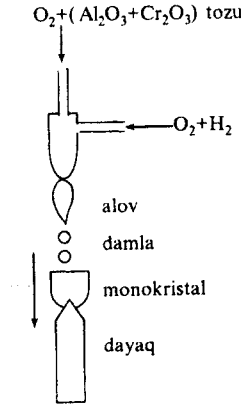
Məsələn, diametri 3 cm, uzunluğu 15 cm olan Si və Ge monokristal alınmışdır. Sənayedə və laboratoriyada Çoxralski üsulu ilə Bi, Sn, Zn, Cd, Al və s. metalların və o cümlədən, InSb, GaSb, GaAs və s. intermetallik birləşmələrin monokristalları alınmışdır. Monokristalların yetişdirilməsi əsas etibarilə vakuum şəraitində aparılır. Ərintinin buxar təzyiqi çox olarsa, onda proses inert qaz mühitində aparılır. Qazın təzyiqi 1 atmosferdən çox olur. Alınan kristalın keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq üçün kristal dartmaqla bərabər və eyni zamanda kristal öz oxu ətrafında fırladırlar. Kristal fırladıqca kristallaşma cəbhəsində toplanan aşqar ərintinin dibinə çökür.

Bundan əlavə ərintinin tərkibi sabit qalmaq üçün ərintini də fırladırlar. Kristallaşma cəbhəsində maye və bərk fazanın temperaturu yaxın olduğu üçün aşqar maye fazadan bərk fazaya diffuziya edə bilər. Bu diffuziyanın qarşısını almaq üçün kristallaşma cəbhəsi inert qaz ilə soyudulur. Kristalın dartılması və fırladılması müxtəlif sürətlə aparılır. Təkmil kristal almaq üçün cihazda titrəmə, silkələnmə olmamalıdır, temperatur sabit olmalıdır, dartma sürəti yavaş olmalıdır. Təkmil kristal almaq üçün şəraitdən biri də ərintinin səthinin düz olmasıdır. Səthin düz olması mexaniki gərginliyi və kristalda deformasiyanı azaldır. Temperaturu sabit saxlamaq üçün yüksək izolyasiya tələb olunur. Kristal yetişdirilərkən optimal rejim sürəti 4 cm-dən 0,1 cm/saat arasında dəyişir. Amma sürət nə qədər az olsa, kristal o qədər keyfiyyətli olur. Kristalın keyfiyyətinə özəyin keyfiyyəti və

ərintinin tərkibi də təsir edir. Bu üsulun çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, çox oksidlər, sulfidlər xüsusilə selenidlər ərimə temperaturuna çatmamış buxarlanır, monokristal ste-xiometrik tərkibdən çıxır. Bunun qarşısını almaq üçün proses inert qaz mühitində aparılır.

### 10.7. Verneyl üsulu

Bu üsulun əsası 1904-cü ildə qoyulmuşdur. M.A.Verneyl rubin və saffir almaq üçün  $Al_2O_3$  tozunu az miqdarda  $Cr_2O_3$  tozu ilə qarışdıraraq odadavamlı keramikanın üzərinə tökmüş və  $H_2+O_2$  qaz qarışığı ilə əridərək maye hala salmışdır (şəkil 10.21).



**Şəkil 10.21. Verneyl üsulu ilə monokristalın alınması.**

Bu üsul eyni zamanda alov üsulu da adlanır. Kristal bö-yüdükcə dayaq yavaş-yavaş aşağıya salınır. Bu üsul ilə yük-

sək temperaturda əriyən oksidlərin monokristalları alınır, məsələn,  $Al_2O_3$ ,  $T_{ərimə}=2050^{\circ}C$ .

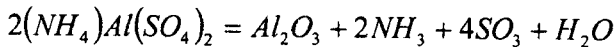
Verneyl üsulu ilə monokristal konteyner ilə təmasda olmadığı üçün, onunla toxunmadığı üçün monokristal çirkənlənir. Hal-hazırda bütün dünya üzrə Verneyl üsulu ilə zavod miqyasında çətin əriyən oksidlərin monokristalı alınır (şəkil 10.22).



**Şəkil 10.22. Verneyl üsulu ilə alınmış:**  
**a) rubin; b) korund monokristalı.**

Hal-hazırda rubin ( $Al_2O_3$  xrom qarışığı ilə) kvant generatorunun (lazer texnikasının) əsasını təşkil edir.

Təmiz  $Al_2O_3$  almaq üçün alüminium zəyini parçalayırlar.



Sobalarda  $1250-1300^{\circ}C$  susuzlaşdırılmış zəyi közərdirlər. Bundan əlavə  $Al_2O_3$  alüminium hidroksidi  $1500^{\circ}C$  kö-



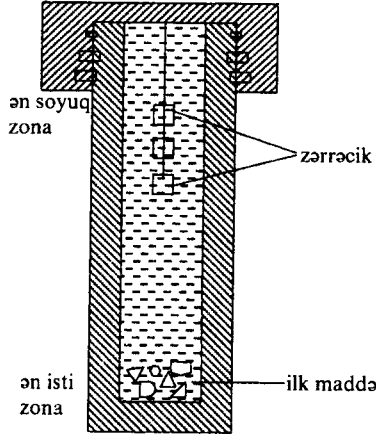
zərtməklə də alırlar və 1500°C kimi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alınır. Közərdilmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> turşularda həll olmur, onu həll olan hala salmaq üçün əsaslarla və bisulfatla əritmək lazımdır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hidrogenlə reduksiya olunmur. Otaq şəraitində Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektriki keçirmir, ancaq 1000°C-dən yuxarı elektriki keçirir və temperatur artdıqca onun keçiriciliyi artır. Qadağan olunmuş zolağın eni  $\Delta E=2,5$  eV bərabərdir.

### 10.8. Hidrotermal üsul

Hidrotermal üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, adi şəraitdə zəif həll olan maddə qapalı sistemdə yüksək temperatur və təzyiqdə həll olur. Bu vaxt su həlledici rolu oynayır: əvvəla su maye və buxar halında olduğu üçün mühit yaradır və təzyiqli ötürür, sonra təzyiqlin təsiri ilə reaqentlər (heç olmasa bir neçəsi) müəyyən qədər suda həll olurlar; nəticədə reaksiya su və buxar fazada və ya heç olmasa, onların iştirakı ilə gedir. Hidrotermal mühitdə gedən reaksiya susuz mühitdə çox yüksək temperaturda gedə bilər. Ona görə də yüksək temperaturda qeyri-stabil olan maddələri hidrotermal üsul ilə sintez etmək məqsədəuyğundur.

Hidrotermal qurğu əsas etibarilə bir tərəfi bağlı polad borudan ibarətdir. Borunun o biri tərəfi isə aralıq yumşaq mis layı qoyularaq vintlə bərkidilir. Hidrotermal qurğuda təzyiqliq yaratmaq üçün bəzən müstəqil hidravlik kompres birləşdirilir (şəkil 10.23).

Hidrotermal üsul ilə monokristal yetişdirmək üçün sistemə mineralizator daxil edilir. Kristallaşma prosesini sürətləndirmək üçün sulu məhlulə əlavə edilən maddə mineralizator adlanır.



*Şəkil 10.23. Monokristal almaq üçün avtoklav.*

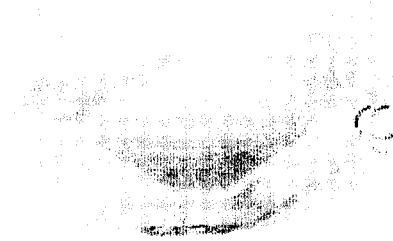
Mineralizator suda həll olan birləşmənin əmələ gəlməsilə əlaqədar olaraq reaqentin həll olmasını artırır. Məsələn, 400°C temperaturda və 2 kbar təzyiqdə  $\text{SiO}_2$  suda həll olması o qədər az olur ki, tək temperatur fərqi yaratmaqla  $\text{SiO}_2$  monokristalını almaq mümkün olmur. Ancaq mineralizator kimi NaOH əlavə etməklə çox asanlıqla  $\text{SiO}_2$  böyük kristalını yetişdirmək olmuşdur.

**$\text{SiO}_2$  monokristalın alınması.** Kvars və 1M qatılıqda olan NaOH məhlulu 400°C temperatur və 1,7 kbar təzyiqdə qızdırılır. Bu şəraitdə kvarsın bir hissəsi həll olur. Hidroter-

mal qurğu boyunca temperatur fərqi yaranır. Qurğunun 360°C hissəsində məhlul kvarsı həddən artıq doyur və kvars özəyin üzərində çökür. Deməli, kvars reaktorun ən isti hissəsində həll olur, konveksiya axını ilə daha soyuq hissəyə keçir və orada həllolma azaldığı üçün çökmə prosesi gedir və nəticədə şəffaf iri  $\text{SiO}_2$  monokristal əmələ gəlir (şəkil 10.24).

$\text{SiO}_2$  kristal pyezoelektrik kimi radarlarda, rentgen süalanasında monoxromator kimi işlədilir.

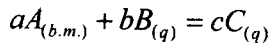
Təbiətdə çəkisi 1 ton, uzunluğu 9 m olan beril mineralının –  $\text{Be}_3 [\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  və ya  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  hidrotermal şəraitdə peqmantitdən monokristal alınmışdır. Peqmantitin tərkibi çox mürəkkəbdir: kvars, çöl şpatı, nadir və səpələnmiş elementlərdən (Li, Be, Cs, Nb, Ta, Rb, Mg, Fe, Cr,  $\text{H}_2\text{O}$  və s.) ibarətdir. Bu nəhəng kristalın əmələgəlmə şəraiti hələ indiyə qədər tam müəyyən edilməmişdir. Hal-hazırda, dünyada ildə ~600 ton monokristal kvars alınır. Bundan əlavə hidrotermal üsul ilə yüksək keyfiyyətli korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) və rubin monokristal alınır.



**Şəkil 10.24. Hidrotermal şəraitdə alınmış  $\text{SiO}_2$  monokristal.**

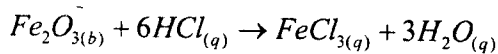
### 11.1. QAZ FAZASINDA BƏRK CİSİMLƏRİN MONOKRİSTALININ ALINMASI VƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

Qaz fazada bərk cisimlərin monokristal halında alınmasının və təmizlənməsinin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, bərk və ya maye halında olan «A» maddəsi dönən reaksiya üzrə qaz halında olan «B» maddəsilə reaksiyaya girib, ancaq qaz halında «C» maddəsi əmələ gətirir. Qaz halında olan aralıq «C» maddəsi başqa şəraitə düşüb parçalanaraq «A» maddəsi yenidən çökür.



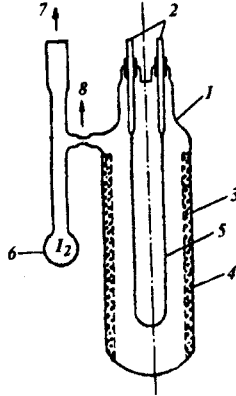
Qaz fazasında çökmə dönən prosesdir, maddə bir zonadan başqa zonaya köçür.

İlk dəfə 1852-ci ildə fransız alimi Bunzen vulkan qazlarını öyrənərkən belə bir fikir söyləmişdir ki,  $Fe_2O_3$  köçməsi qaz halında olan  $HCl$  iştirakı ilə gedir.



Bunzenin ardınca Sen-Kler-Devil  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  və s. qaz fazada köçməsinə müşahidə etmişdir. 1925-ci ildə Van Arkel de Bur yodun iştirakı ilə metalları bu üsulla təmizləmiş və ədəbiyyata «Van Arkel» və ya «Yodid» üsulu kimi

daxil olmuşdur. Van Arkel üsulunda köçmə prosesi közərdilmiş volfram elektrodları üzərində aparılmışdır (şəkil 11.1).

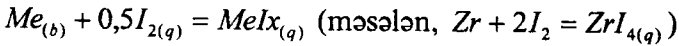


**Şəkil 11.1. Laboratoriya şəraitində iodid üsulu ilə metalların təmizlənməsi:**

1. şüşə reaktor; 2. volfram elektrod; 3. ilkin metal;
4. molibden tor; 5. közərmiş volfram teli; 6. daşıyıcı ( $I_2$ ),
7. nasos; 8 vakuumdan sonra kəsmək yeri.

Qazların köçməsi diffuziya ilə baş verir. Qurğu laboratoriyası üçün çox əlverişlidir. Bu tip çoxlu qurğular mövcuddur. İodid üsulu ilə  $Ti$  ( $T_{\text{ərim}} = 1672^\circ C$ ),  $Zr$  ( $T_{\text{ərim}} = 1850^\circ C$ ),  $Nb$  ( $T_{\text{ərim}} = 2500^\circ C$ ),  $Ta$  ( $T_{\text{ərim}} = 3000^\circ C$ ),  $Cr$  ( $T_{\text{ərim}} = 1900^\circ C$ ), ( $T_{\text{ərim}} = 2600^\circ C$ ),  $W$  ( $T_{\text{ərim}} = 3400^\circ C$ ) kimi yüksək temperaturda əriyən və başqa üsulla təmizləmək mümkün olmayan metalların təmizlənməsi mümkün olmuşdur.

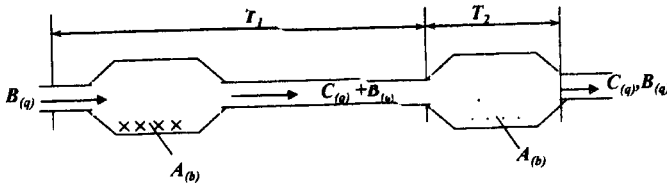
Təmizlənmə aşağıdakı reaksiya üzrə gedir:



İlkin metal, yod ilə reaksiyaya girib  $MeIx_{(q)}$  əmələ gətirir.  $MeIx_{(q)}$  közərməmiş volfram spirala toxunub parçalanır. 1950-ci ildə alman alimi Q.Şefer bu üsulu bərk cisimlərin sintezində, monokristalların yetişdirilməsində, təmizlənməsində tətbiq etmiş, sonra bu üsulu «Kimyəvi qazdaşıyıcı» üsul adlandırmışdır. 1965-ci ildən başlayaraq keçmiş sovet məkanında kimyəvi qazdaşıyıcı üsul bərk cisimlərin sintezi, monokristalının alınması və təmizlənməsində geniş tətbiq olunur. Üsul sadə və əlverişlidir, aşağı temperaturda və eyni zamanda qaz fazada sintez, monokristalın alınması və təmizlənmə prosesi gedir. Bərk cisimlərin çoxsaylı modifikasiyalarını monokristal halında, ancaq, bu üsul ilə almaq mümkündür. Bundan başqa kimyəvi qazdaşıyıcı üsulu zonalı əritmə və Bricman üsulu ilə, sublimə üsulu ilə təmizlənməsi mümkün olmayan yüksək temperaturda əriyən maddələrin təmizlənməsi üçün effektiv üsuldür. Bu üsul müasir mikroelektronikada geniş tətbiq olunan epitoksal nazik layların alınmasında istifadə olunur. Dönən heterogen reaksiya vasitəsilə temperatur və təzyiqli fərqi yaratmaqla maddə isti zonadan soyuq zonaya və ya əksinə, soyuq zonadan isti zonaya köçür. Köçmə adətən qaz fazada gedir və ona görə də kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya adlanır. Kimyəvi qazdaşıyıcı prosesin getməsi üçün sistemdə termodinamiki tarazlıq pozulmalıdır. Bunun üçün adətən sistemdə temperatur fərqi, yəni müxtəlif temperaturlu zona yaratmaq lazımdır. Qaz fa-

zasında maddələrin sintezi, monokristalların alınması, təmizlənməsi müxtəlif üsullarla: axın, diffuziya, konveksiya üsulları ilə aparılır. Əgər, ilkin  $A_{(b.m.)}$  və daşıyıcı  $B_{(q)}$  maddəsinin reaksiyagirmə qabiliyyəti yüksək olarsa, onda, ən çox axın üsulundan istifadə olunur. Diffuziya və konveksiya üsulu texnologiya cəhətdən bir-birindən az fərqlənir.

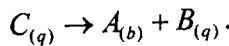
**Axın üsulu.** Axın üsulunda aparatura olduqca sadədir, amma əsas şəraitlərdən biri odur ki, ilkin  $A_{(b.m.)}$  maddə ilə daşıyıcı  $B_{(q)}$  maddənin reaksiyagirmə qabiliyyəti yüksək olmalıdır. Bu üsulda sistem iki zonadan ibarət olur:  $T_1$  və  $T_2$   $T_2 > T_1$  (şəkil 11.2).



**Şəkil 11.2. Axın üsulunun prinsiplial sxemi.**

Daşıyıcı -  $B_{(q)}$  ilkin  $A_{(b.)}$  üzərindən keçir. İdeal halda  $A_{(b.)}$  maddəsinin hamısı birinci zonada ( $T_1$ ) reaksiyaya daxil olur.

İkinci zonada ( $T_2$ ) temperatur dəyişir, əks reaksiya gedir:



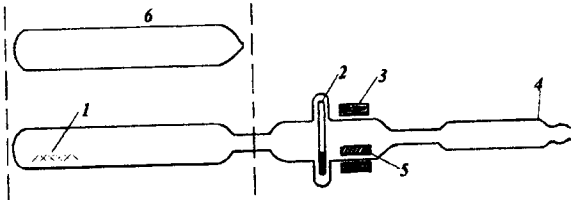
Axın üsulunda qazın axın sürəti təcrübə yolu ilə seçilir. Məsələn, əgər, reaksiya sürətlə gedirsə, onda,  $T_2 = 500^\circ C$  yuxarı temperaturda axın sürəti  $2-10 l/saat$  ( $20^\circ C, 1 atm.$ ) seçilir.  $IrO_2$  və  $RuO_2$  monokristal oksigen axımında bu rejimdə alınmışdır. Çox vaxt ayrılmış sərbəst «B» qazından təkrar istifadə edirlər. Məsələn, alüminiumu  $AlCl_3$  iştirakı ilə təmizləyərkən ( $1600-650^\circ C$ ) ayrılmış  $AlCl_{3(q)}$  təkrar istifadə olunur.

**Diffuziya üsulu.** Diffuziya üsulu ən çox işlədilən üsuldür. Proses ağız bağlı adi və ya kvars konteynerdə aparılır. Konteyner təmiz olmalıdır. Kvars ampula və eyni zamanda köçmədə işlədilən «A» maddəsi tərkibində müxtəlif qaz saxlaya bildiyi üçün, o qazlar köçməyə mane olur. Ona görə də yüksək temperaturda və dərin vakuumba qazları oradan çıxarırlar. Çünki, az miqdarda kənar qarışıq qaz fazada köçməyə mane olur. Kimyəvi qazdaşıyıcı prosesdə daşıyıcı kimi müxtəlif qazlardan ( $O_2, Cl_2, HCl, HBr, SiCl_4$ ) və asanlıqla qaz halına keçə bilən ( $I_{kp}, NH_4Cl_{(k)}, NH_4Br_{(k)}$ ) maddələrdən istifadə olunur.

Qaz halında olan daşıyıcılar  $Cl_2, Br_2, HCl, HBr$  əvvəlcədən şüşə kapilyarlarda kondeksləşdirilir. Daşıyıcının miqdarı adətən  $\sim 5mq/cm^3$  hesabı ilə götürülür. İşçi reaktorun uzunluğu  $l \sim 15-20cm$ , diametri  $\phi = 10-12mm$  olur. Köçən maddənin miqdarı zonalar arasında qaz fazanın yerdəyişmə sürətindən asılıdır. Pauzel qanununa görə qaz faza-



sının yerdəyişməsi reaktorun diametrindən asılıdır, yəni reaktorun diametri nə qədər böyük olsa, köçmə də o qədər sürətli olar. İşçi reaktorda  $0,001013 \text{ kPa}$  ( $10^{-4} \text{ mm.civəsüt.}$ ) kimi vakuum yaradılır<sup>1</sup>. Laboratoriya şəraitində təcrübə üçün ilkin maddənin miqdarı  $0,5-0,6 \text{ q}$  götürülür. Sistemdə vakuum yaratmağı və oraya daşıyıcını daxil etməyi müxtəlif üsullarla həyata keçirirlər. Uçucu maddə ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) əvvəlcədən xüsusi kapilyarlara doldurulub ağzı əridilərək bağlanılır. Sonra xüsusi hazırlanmış ampulaya yerləşdirib sistemə birləşdirilir. İşçi ampulanın havası tam sorulandan sonra ( $0,001013 \text{ kPa}$ ) ampula vakuum sistemindən ayrılır. Ampula vakuum sistemindən ayrıldıqdan sonra «Maqnit çəkici»nin köməyiylə kapilyar sındırılır və beləliklə, daşıyıcı qaz sistemə (işçi ampulaya) daxil olur (şəkil 11.3).

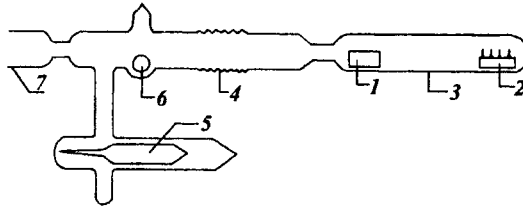


**Şəkil 11.3. İşçi ampulanı daşıyıcı qazla doldurmağın sxemi:**

**1-ilkın maddə; 2- içərisində daşıyıcı qaz olan kapilyar; 3- katusqa; 4- nasos; 5- maqnit çəkic; 6- işçi ampula.**

<sup>1</sup>  $760 \text{ mm civə st}=101,325 \text{ kPa.}$

Başqa müəllifin təklif etdiyi variantda içərisində daşıyıcı qaz olan kapilyarı dəmir kürəcik ilə (şəkildə 6 nömrə ilə göstərilmişdir) sındırılır (şəkil 11.4).



**Şəkil 11.4. İşçi ampulanı daşıyıcı qazla doldurmağın sxemi:**

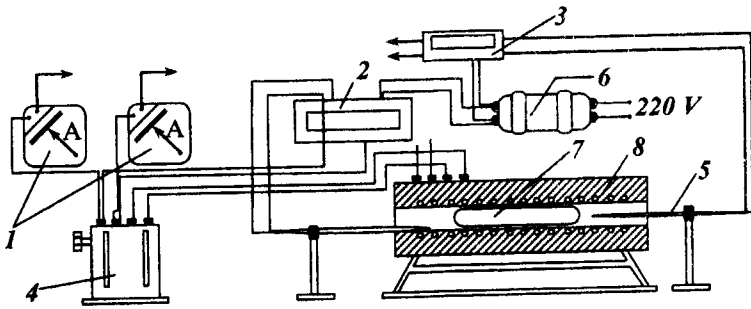
- 1- ilkin maddə ( $Fe$ ); 2 –üzərində  $Fe$  çökmək üçün lövhə; 3 – kvars ampula; 4 – birləşdirici kvars şüşə;  
5 –daşıyıcı qaz olan kapilyar; 6 –dəmir kürəcik;  
7 –vakuüm nasosu.

Mahiyyətə az fərqlənən ikinci variantda kapilyar dəmir kürəciklə sındırılır.

Üçüncü variantda qaz halında daşıyıcını ( $I_2, Br_2$ ) sistemə daxil etmək üçün buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığından istifadə olunur. Mənfi temperatur almaq üçün müxtəlif soyuduculardan istifadə olunmuşdur. Məsələn,  $-20^\circ C$  (duzla buzun 1:3 nisbətində),  $-55^\circ C$  ( $CaCl_2$  buzla 1:1 nisbətində) və ya  $-50-60^\circ C$  (maye  $CO_2$  buxarlanması). Bu şəraitdə  $I_2$  -buxar təzyiqi 0,00010132 kPa bərabərdir.

Maye  $CO_2$  ilə sistemi soyutmaq praktiki cəhətcə daha əlverişli və texniki cəhətcə asandır.

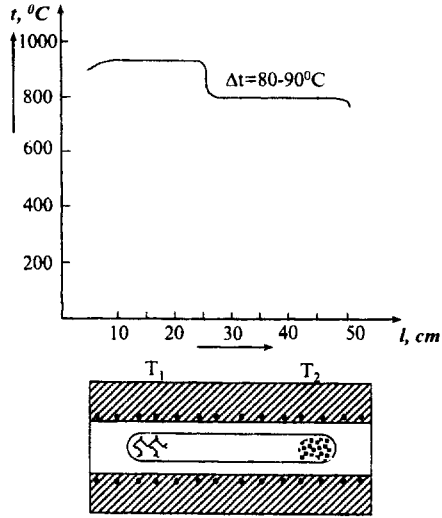
Laboratoriya şəraitində təcrübi olaraq kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya vasitəsilə bərk cisimlərin sintezi, təmizlənməsi və monokristallarının alınması sadə qurğuda aparılır (şəkil 11.5).



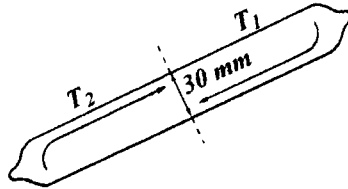
**Şəkil 11.5. Laboratoriya şəraitində bərk cisimlərin qaz fazada sintezi, təmizlənməsi və monokristalın alınması üçün sistem: 1 – ampermetr; 2-3 temperaturu tənzimləşdirici; 4 – lamp; 5 – termocüt; 6 – stabilizator; 7 – işçi ampula; 8 – qızdırıcı sistem.**

Qurğu bir-birilə əlaqəsi olmayan iki sistemdən ibarətdir. Sistemdə zonalar arasında  $\Delta T$  və  $\Delta P$  fərqi yaranıqda diffuziya baş verir (şəkil 11.6).

Əgər, işçi ampula bucaq altında, isti zonada başıaşağı yerləşdirilərsə, ampulanın daxilində təzyiq bir neçə atmosfer təzyiqə çatır, diffuziya ilə yanaşı konveksiya da baş verir və çıxım artır (şəkil 11.7).



**Şəkil 11.6.** Qaz fazada köçmədə təzyiq və temperatur fərqinin yaranmasının sxemi.



**Şəkil 11.7.** Konveksiya ilə qazın hərəkəti ( $T_2 > T_1$ ).

## 11.2. Qaz fazada köçmənin termodinamikası

Qaz fazada köçən maddənin miqdarını müəyyən etmək üçün birinci və ikinci zonada parsial təzyiqin fərqi ( $\Delta P$ ) olmalıdır. Müxtəlif heterogen reaksiyalarda parsial təzyiq çox fərqli olur. Bir qayda olaraq parsial təzyiq çox fərqli olanda qaz fazasında köçmə baş verir. Köçmənin istiqaməti və çıxım Gibbs enerjisi ilə müəyyən edilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Entropiyanın və entalpiyanın qiyməti qaz fazada köçmənin istiqamətini müəyyən edir. Məsələn, əgər aralıq məhsul «C» endotermik reaksiya ( $+\Delta H$ ) üzrə alınarsa, köçmə yüksəktemperaturlu zondan ( $T_2$ ) aşağıtemperaturlu zonaya ( $T_1$ ) köçür ( $T_2 \rightarrow T_1$ ). Əgər « $C_{(g)}$ » maddəsi ekzotermik reaksiya ilə ( $-\Delta H$ ) alınarsa, köçmə soyuq zondan ( $T_1$ ) isti zonaya ( $T_2$ ) köçür ( $T_1 - T_2$ ). Reaksiyanın çıxımı isə sistemin izobar – izotermik potensialından ( $\Delta G$ ) asılıdır.  $\Delta G$  qiyməti nə qədər çox dəyişsə, çıxım da o qədər çox olur. Parsial buxar təzyiqinin ( $\Delta P$ )  $\Delta H^0$  və  $\Delta S^0$  standart qiymətindən asılılığı hesablama üsulu ilə tapılır<sup>1</sup>. Nəzəri olaraq aşağıdakı bəzi qaydalar müəyyən edilmişdir.

1. Tarazlıqda olan sistem sağa və ya sola çox yönəlib-sə, köçmə nəzərə çarpan dərəcədə olmur, köçmə üçün əsas şərt odur ki, tarazlıq sağa və sola kəskin yönəlməməlidir.

<sup>1</sup> Г.Шефер –Химические транспортные реакции. Изд. «Мир» М. 1964.

2. Reaksiyanın istiqaməti entalpiyanın ( $\Delta H$ ) işarəsilə təyin olur. Endotermik reaksiyalarda köçmə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində, ekzotermik reaksiyalarda isə köçmə ( $T_1 \rightarrow T_2$ ) istiqamətində gedir. Əgər  $\Delta H^0 = 0$  isə, onda,  $\Delta P = 0$  olur, bu halda köçmə baş vermir.

3.  $\Delta S^0$  hər bir qiymətinə  $\Delta H^0$  bir qiyməti uyğun gəlir və çıxım maksimum olur.

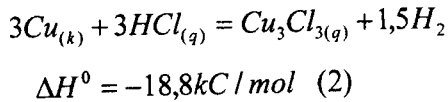
4.  $\Delta S^0$  sıfırdan çox fərqli ( $\geq 10$  entropiya vahidi – e.v.) və  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  eyni işarəli olduqda çıxım maksimum olur.

Tarazlıq sabiti ( $\log K_p$ ) az olduqda və ya sıfırdan fərqləndikdə çıxış artır. Tarazlıq sabiti temperaturdan asılı olduğu üçün temperatur artdıqda çıxım da artır. Əgər  $\Delta S^0 = \Delta H^0 = \log K_p = 0$  olduqda, köçmə baş vermir.

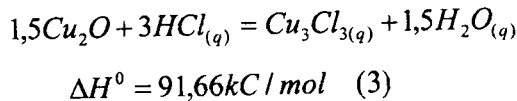
5.  $\Delta S^0$  müsbət və yüksək qiymətində ( $\geq 10$  e.v.) effektiv köçmə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində baş verir.  $\Delta S^0$  mənfi qiymətində ( $-10$  e.v.) effektiv köçmə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində baş verir. Qaz halında reaksiyaya daxil olan molekulların sayı məlum olduqda, reaksiyanın entropiyasını qiymətləndirmək asan olduğu üçün reaksiyanın  $\Delta H^0$  və temperaturunu təyin etmək mümkün olur və çıxım hesablanır.

Tarazlıq sabiti temperaturdan asılıdır və  $T_1$ ,  $T_2$  zonasında müxtəlif olur. Tarazlıq sabiti « $C_{(q)}$ » maddəsinin qatılığının fərqlərini təyin edir. « $C_{(q)}$ » maddəsinin alınması və par-

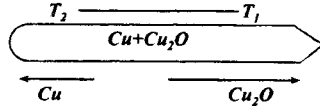
çalanması asanlıqla tarazlıq hala keçir. Qaz fazasında təmizlənmənin effektiv olması üçün əsas şərt kütlə və qarışığın daşıyıcı ilə əmələ gətirdiyi birləşmənin ekzo və ya endotermik olmasıdır. Əsas kütlə ekzotermik, aşqar isə endotermik reaksiya üzrə birləşmə əmələ gətirirsə, əsas kütlə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində aşqar isə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində köçür. Əgər əsas kütlə endotermik, aşqar ekzotermik reaksiya üzrə birləşmə əmələ gətirirsə, onda, kütlə  $T_2 \rightarrow T_1$  aşqar  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində köçür və effektiv təmizlənmə baş verir. Deməli, qaz fazasında maddələrin effektiv təmizlənməsi üçün əsas kütlənin və qarışığın fiziki-kimyəvi parametrləri –  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta P$ ,  $\log K_p$  bir-birindən kəskin fərqlənməlidir. Məsələn, ilkin  $Cu + Cu_2O$  qarışığı müxtəlif istiqamətdə köçür. Daşıyıcı kimi  $HCl_{(q)}$  istifadə olunmuşdur.



(2) tənliyində  $Cu_3Cl_{3(q)}$  alınması ekzotermikdir. Deməli, köçmə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində gedir.



(3) tənliyində  $Cu_3Cl_{3(q)}$  alınması endotermikdir. Deməli, köçmə  $T_2 \rightarrow T_1$  ( $T_2 > T_1$ ) istiqamətində gedir (şəkil 11.8).

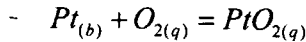


**Şəkil 11.8.** *Cu və Cu<sub>2</sub>O qaz fazada köçməsi.*

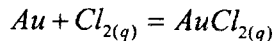
Axın üsulunda  $T_1$  və  $T_2$  zonada təzyiğin və temperaturun bir-birilə əlaqəsi yoxdur (şəkil 11.2). Qaz halında « $C_{(q)}$ » köçmə sürəti daşıyıcının « $B_{(q)}$ » axın sürətindən asılıdır.

### 11.3. Metalların faza köçürülməsi

Metalların köçürülməsində daşıyıcı kimi müxtəlif qazlardan:  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $CO$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2O_{(q)}$ , asan qaz halına keçə bilən:  $AlX_3$ ,  $SiX_4$ ,  $InX_3$ ,  $TiX_4$  ( $X = Cl, Br, I$ ) maddələrdən istifadə olunur. Endotermik reaksiya ilə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində oksigen axınında  $\sim 1500^\circ C$ -də ölçüsü  $0,1-0,2\text{ mm}$  olan platin monokristalı alınmışdır.

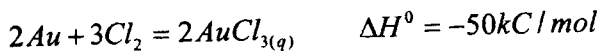


Bundan başqa endotermik reaksiya üzrə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində xlor axınında  $1000-700^\circ C$ -də ölçüsü  $0,1-0,7\text{ mm}$  olan qızıl monokristalı alınmışdır.





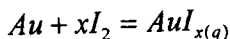
Eyni zamanda qızıl aşağı temperaturda xlor axınında ekzotermik reaksiya üzrə  $T_1 - T_2$  istiqamətində  $320 - 450^\circ C$  köçür.



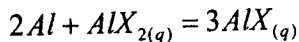
Temperatur artdıqda, yenə qızıl endotermik reaksiya üzrə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində  $800 \rightarrow 500^\circ C$  köçür.



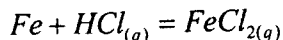
Qızıl yodun iştirakı ilə də endotermik reaksiya üzrə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində  $1050 \rightarrow 600^\circ C$  köçür.

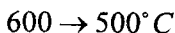
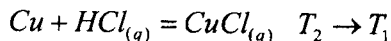
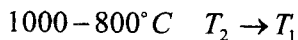


Qızılın qaz halında yodlu birləşməsi məlum deyil, ancaq təcrübədən belə nəticə çıxır ki, qızılın yodlu birləşməsi məlumdur, ancaq individual halda alınmayıb. Endotermik reaksiya üzrə axın üsulu ilə metal alüminium  $AlX_3$  ( $X - F, Cl, Br, I$ ) iştirakı ilə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində sənaye miqyasında təmizlənilir.

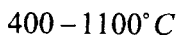
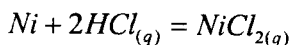


Bundan başqa  $HCl_{(q)}$  iştirakı ilə ekzotermik ( $T_1 \rightarrow T_2$ ) və endotermik ( $T_2 \rightarrow T_1$ ) reaksiya ilə metallar və metaloksidləri qaz fazada köçürlər.

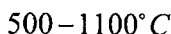
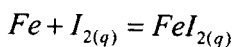




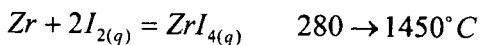
Təmiz *Fe* və *Cu* ampulanın divarlarında çökərək gülmüşü parlaq və qızılı parlaq güzgü əmələ gətirir. Bundan başqa  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində



və



heterogen sistemlərdə təmizlənmə aparılmışdır. Qeyd olunduğu kimi, ilk dəfə Van Arkel yodun iştirakı ilə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində yüksək temperaturda əriyən metallar yodun iştirakı ilə təmizlənmişdir. Məsələn,



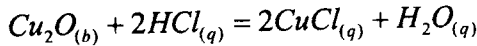
və ya



reaksiyası üzrə təmizlənmişdir.

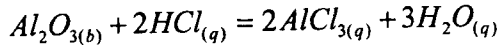
### 11.4. Oksidlərin qaz fazada köçürülməsi

Oksidlərin köçməsi ən çox oksigen və qaz halında hidrogen xlorid vasitəsilə aparılır. Metal oksidilə hidrogen xlorid qazı arasında gedən reaksiya ekzotermik ( $-\Delta H$ ) olduqda köçmə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətdə baş verir.

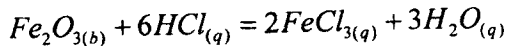


$$500 \rightarrow 900^\circ C$$

$T = 900^\circ C$  zonada rubin rəngində  $Cu_2O$  kristalı alınar. Başqa misallarda  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində köçür.

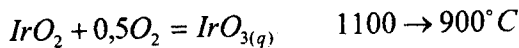


$$\sim 1000 \rightarrow 900^\circ C$$

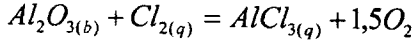


$$1000 \rightarrow 800^\circ C$$

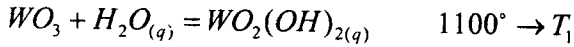
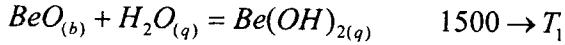
$HCl_{(q)}$  mühitində, həmçinin,  $Fe_3O_4$ ,  $SnO_2$ ,  $MgO$ ,  $MnO$  və s. oksidlərdə köçürlər. İridium metalını oksigenlə oksidləşdirdikdə onun səthi nazik oksigen təbəqəsi ilə ( $IrO_2$ ) örtülür və oksidləşmə dayanır. Əgər,  $IrO_2$  oksigen axınında qızdırılırsa,  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində



gözəl  $IrO_2$  kristalları çökür. Oksigen axınında  $RuO_3$  və  $RuO_4$  oksidləri köçürülmüşdür. Oksidlərin sərbəst xlor vasi-təsilə köçməsi də məlumdur.



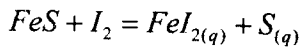
endotermik reaksiya üzrə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində  $1240 \rightarrow T_1$   $Al_2O_{3(k)}$  köçürülmüşdür. Metal oksidləri su buxarı ilə də kö-çə bilir:



uyğun reaksiya  $IrO$ ,  $ZnO$  oksidləri üçün də məlumdur.

### 11.5. Sulfidlərin, selenidlərin və telluridlərin qaz fazada köçürülməsi

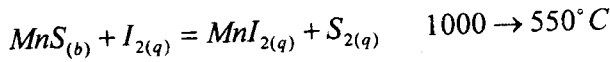
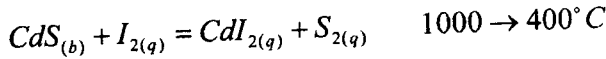
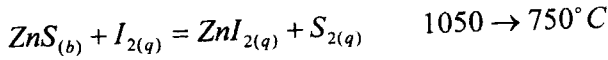
Sulfidlərin, selenidlərin, telluridlərin təmizlənməsi və monokristallarının alınması sahəsində çoxlu işlər görülmüşdür. Daşıyıcı kimi  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ , və ən çox kristal yoddan istifadə olunmuşdur. Daşıyıcı kimi yoddan istifadə olunduqda, proses aşağı temperaturda gedir.



Endotermik reaksiya üzrə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində  $900 \rightarrow 700^\circ C$  temperatur rejimində  $0,1 - 0,2 mm^3$  həcmində

monokristallar alınmışdır. Xalkogenidlərin köçürülməsi havasız şəraitdə  $-0,0001013kPa$  kvarts ampulada aparılır.

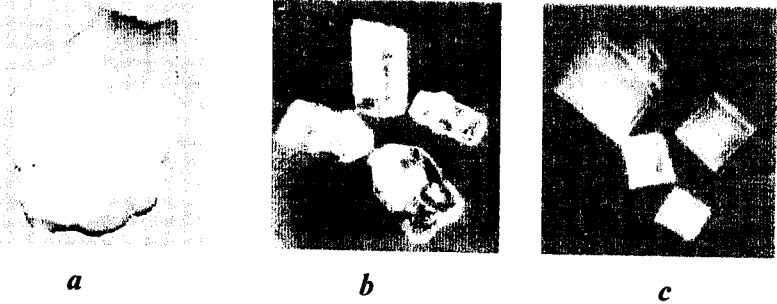
$T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində



Qələvi-torpaq metalların sulfidləri lüminofor maddə kimi yüksək faydalı iş əmsalına malikdir. Məsələn,  $CaS$  faydalı iş əmsalı  $\alpha = 0,95$  təşkil edir ki, bu da ən yüksək göstəricidir. Bununla bərabər qələvi-torpaq metalların xalkogenidlərinin yüksək təmizlik dərəcəsində və monokristal halında alınması çətinliklər törədir. Onlar yüksək temperaturda ( $CaS - 2600^\circ C$ ,  $SrS T > 2000^\circ C$ ,  $BaS T > 2000^\circ C$ ) əridikləri üçün onların ərintisindən monokristal almaq və təmizləmək xüsusi texnologiya tələb edir ki, ona da hər yerdə nail olmaq mümkün deyil. Ona görə də qələvi torpaq metalların xalkogenidlərini, xüsusilə sulfidlərini monokristal halında almaq və təmizləmək üçün kimyəvi qazdaşıyıcı üsul ən əlverişli üsuldur. Bununla əlaqədar olaraq təmizliyi 99,8% olan  $CaS$ ,  $SrS$  və  $BaS$  qaz fazasında təmizlənmiş və monokristal halında alınmışdır. Daşıyıcı kimi kristal yodan istifadə olunmuş, monokristalın alınması vakuum şəraitində 50-60 saat müddətində aramsız aparılmışdır.

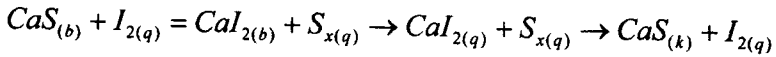
$CaS$  kristal yodun iştirakı ilə Bricman və kimyəvi qaz daşıyıcı üsulunun birləşdirilməsi variantında  $2mm/saat$  sür-

ətlə ampulanı soyutmaqla irihəcmlı  $\sim 10 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$  ölçüdə monokristalı alınmışdır. Adətən, qaz fazada kiçik kristallar alınır, ona görə də  $10 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$  ölçüdə monokristal irihəcmlı hesab olunur (şəkil 11.9). Bundan əlavə  $T_1 = 800^\circ \text{C}$ ,  $T_2 = 1000^\circ \text{C}$  temperatur rejimində yodun iştirakı ilə  $2 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$  həcmində  $\text{SrS}$  monokristalı və  $T_1 = 800^\circ \text{C}$ ,  $T_2 = 1000^\circ \text{C}$  temperatur rejimində yodun iştirakı ilə  $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$  ölçüdə  $\text{BaS}$  monokristalı alınmışdır (şəkil 11.9).



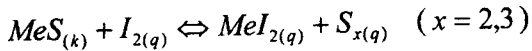
**Şəkil 11.9. a)  $\text{CaS}$ ; b)  $\text{SrS}$ ; c)  $\text{BaS}$  qaz fazada alınmış monokristalları.**

Köçmə  $\text{CaS}$  misalında aşağıdakı kimi baş verir:



azad olunmuş qaz halında yod yenidən  $T_1$  zonasına diffuziya edərək polikristal, təmizlənməmiş ilkin  $\text{CaS}$  ilə reaksiyaya girərək proses davam edir.  $\text{SrS}$  və  $\text{BaS}$  yodun iştirakı

ilə köçmə mexanizmi  $CaS$  ilə oxşardır. Çünki  $CaI_2$ ,  $SrI_2$ ,  $BaI_2$  termodinamik parametrləri ( $CaI_2$   $\Delta H_{298}^\circ = 538 \text{ kC/mol}$ ,  $SrI_2$   $\Delta H_{298}^\circ = 597 \text{ kC/mol}$ ,  $BaI_2$   $\Delta H_{298}^\circ = 605 \text{ kC/mol}$ ) və ərimə temperaturları ( $CaI_2$   $T = 740^\circ C$ ,  $SrI_2$   $T = 507^\circ C$ ,  $BaI_2$   $T = 740^\circ C$ ) yaxın olduğu üçün  $T_1 = 800^\circ C$ ,  $T_2 = 1000^\circ C$   $CaI_2$ ,  $SrI_2$ ,  $BaI_2$  kifayət qədər buxar təzyiqinə malik olurlar. Ümumi halda köçmə

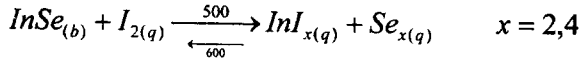


mexanizmi üzrə baş verir.  $GaS$ ,  $GaSe$ ,  $GaTe$ ,  $InSe$  binar birləşmələri də yodun və ya bromun iştirakı ilə qaz fazada köçürülmüşdür.  $GaS$ ,  $GaSe$ ,  $GaTe$  və  $InSe$  uyğun olaraq:  $T = 1015^\circ C$ ,  $T = 960^\circ C$ ,  $T = 830^\circ C$  və  $T = 640^\circ C$  konqruent əriyən birləşmələrdir. Ona görə də onların qaz fazada köçməsi müxtəlif temperatur:

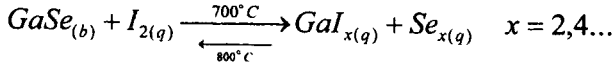
$GaS$	$T_1 = 650 - 750^\circ C$ ;	$T_2 = 750 - 800^\circ C$
$GaSe$	$T_1 = 500 - 750^\circ C$ ;	$T_2 = 600 - 800^\circ C$
$GaTe$	$T_1 = 500 - 700^\circ C$ ;	$T_2 = 600 - 780^\circ C$
$InSe$	$T_1 = 380 - 500^\circ C$ ;	$T_2 = 480 - 600^\circ C$

$T_1 \rightarrow T_2$  rejimində aparılmışdır.

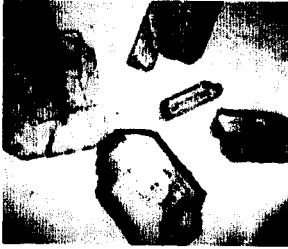
Daşıyıcı kimi süblimə olunmuş kristal yoddan və maye bromdan istifadə olunmuşdur.  $GaS$ ,  $GaSe$ ,  $GaTe$  və  $InSe$  elementar yod və bromla qarşılıqlı təsiri ekzotermik olduğu üçün köçmə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində gedir və onların köçmə mexanizmi eynidir və ümumi halda  $InSe$  misalında



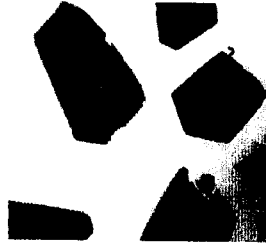
və ya



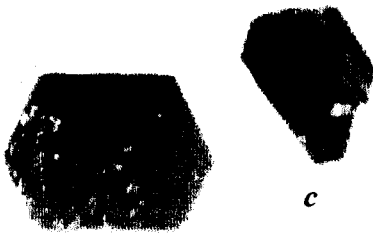
mexanizmi üzrə köçmə baş verir. Tərəfləri yaxşı görünən qara rəngli *InSe* monokristalı, açıq-sarı rəngli *GaS*, tutqun qəhvəyi *GaTe*, qara-qırmızı *GaSe* monokristalları əmələ gəlmişdir (şəkil 11.10).



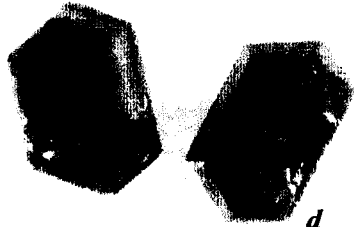
a



b



c



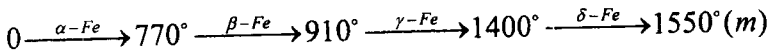
d

**Şəkil 11.10.** a) *GaS* (2×2×1); b) *GaSe* (3×2×1); c) *GaTe* (2×3×1); d) *InSe* (2×2×2) qaz fazada alınmış monokristallar.



## 11.6. Qaz fazasında ayrı –ayrı modifikasiyaların monokristal halında alınması

Məlum olan qeyri-üzvi birləşmələrin, o cümlədən, yarımkeçirici qeyri-üzvü birləşmələrin çoxu polimorfizmə malikdir. Polimorfizmin əsas kriterisi ondan ibarətdir ki, kristalda hissəciklər (atomlar, ionlar, molekulalar) elementar qəfəsdə müxtəlif cür yerləşirlər ki, bu da onların fiziki və kimyəvi xassəsinə təsir edir. Polimorf hallar eyni kimyəvi tərkibə malik olsa da, eyni atomdan, eyni molekuldan təşkil olsa da, onlar özlərini ayrı, individual birləşmə kimi aparırlar. Məsələn, almaz və qrafit,  $\alpha - Sn$  və  $\beta - Sn$  ağ fosfor, qırmızı fosfor və s. fiziki və kimyəvi xassəsinə bir-birindən kəskin fərqlənir. Məsələn, dəmirin 4 modifikasiyası var:



Bunlardan, ancaq  $\alpha - Fe$  maqnit xassəsi daşıyır və ya ancaq  $\gamma - Fe$  çəkilə 2,06% kömürü özündə həll edir və  $1147^\circ C$  kimyəvi birləşmə əmələ gətirir. Yüksək temperaturda əriyən metalların (*Ti*, *Zr*, *Fe*, *Mn* və s.) allotropiyaya malik olması onlardan odadavamlı ərintilərin alınmasına mane olur. Ona görə də odadavamlı ərintiləri polimorf keçidə malik olmayan (məsələn, *Ni*) metallar əsasında alırlar.  $\alpha - Mn$  kövrək və bərk olduğu üçün *Mn* emalı yüksək temperaturda aparılır. Hal-hazırda polimorf keçidə malik maddələrin elektrikkeçiriciliyinə, termiki genişlənməsinə, maqnit xassəsinə polimorfizmin təsiri öyrənilir. Yüksəktem-

peraturlu modifikasiyaların fiziki və kimyəvi xassələri, rentgen quruluş analizi və s. yüksək temperaturda homogenləşmiş və mənfi temperaturda «dondurulmuş» nümunələr üzərində aparılır.

Ədəbiyyatda olan məlumatlar əsas etibarilə aşağı temperaturlu modifikasiyaya aiddir. Qeyri-üzvi bərk cisimlərin və o cümlədən, yarımkeçirici qeyri-üzvi bərk cisimlərin yüksəktemperaturlu modifikasiyaları homogen polikristal halında, xüsusilə, monokristal halında almaq texnoloji cəhətdən çətin olduğu üçün, onlar kifayət qədər öyrənilməmişdir. Yüksəktemperaturlu modifikasiyaların monokristal halında alınması və onların fiziki xassələrinin öyrənilməsində kimyəvi qazdaşıyıcı üsul yeganə üsuldur. Kimyəvi qazdaşıyıcı üsulu ilə bir çox birləşmələrin ayrı-ayrı modifikasiyaları monokristal halında alınmışdır.

### 11.7. $In_2Se_3$ ayrı-ayrı modifikasiyaların monokristal halında alınması

$In_2Se_3$   $A_2B_3$  tip birləşmələr içərisində ( $A''' - Ga, In, Tl$ ;  $B''' - S, Se, Te$ ) 4 polimorf keçidə malik birləşmədir. Onun polimorf keçidi diferensial termiki analiz, rentgenfaza analizi və elektrikkeçiriciliyinə görə təyin edilmişdir.

DTA vasitəsilə polimorf keçidlərin temperaturunu təyin edəndən sonra ayrı-ayrı modifikasiyalar homogenləşdirilir (cədvəl 2.1, səh.50).

Termiki homogenləşmədən sonra ayrı-ayrı modifikasiyaların homogenliyi və individuallığı bir daha rentgen faza analizi vasitəsilə təsdiq olunur (şəkil 2.12).  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - və  $\delta$ - $In_2Se_3$  individuallığı və temperatur intervalı dəqiqləşdirildəndən sonra kimyəvi qazdaşıyıcı üsulu ilə onların monokristal alınmışdır. Daşıyıcı kimi, ancaq yoddan istifadə olunmuşdur. Başlanğıc maddənin nə formada (polikristal, toz, monokristal və ya hər hansı  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ - $In_2Se_3$  formada) olmasından asılı olmayaraq köçmə və monokristalın alınması rejimi temperatur şəraitinə uyğun aşağıdakı kimi seçilmişdir:

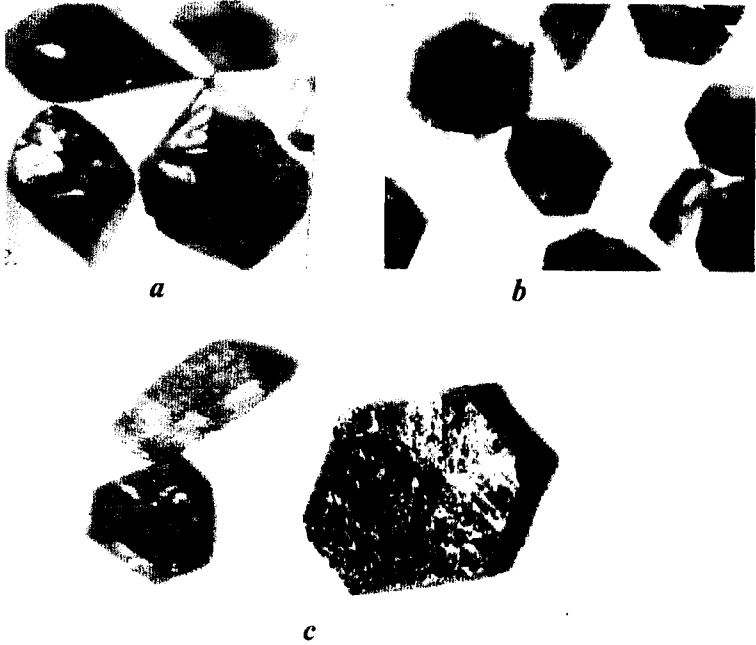
$$T_1 \rightarrow T_2$$

$$\beta - In_2Se_3 \quad T_1 = 430 - 450^\circ C, \quad T_2 = 500 - 530^\circ C$$

$$\gamma - In_2Se_3 \quad T_1 = 680^\circ C \quad T_2 = 720^\circ C$$

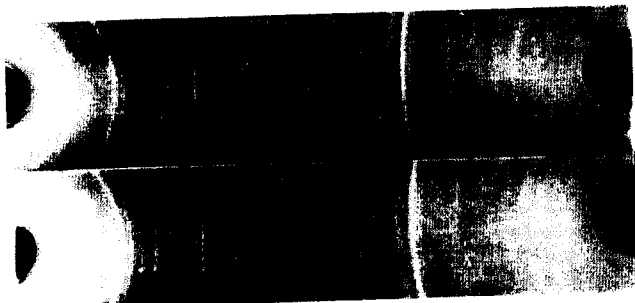
$$\delta - In_2Se_3 \quad T_1 = 780^\circ C \quad T_2 = 820^\circ C$$

Proses aramsız  $\sim 100$  saat müddətində aparılmış proses qurtarandan sonra istilik sistemi söndürülmədən işçi ampula sistemdən çıxarılıb buzlu suda «dondurulur», yəni  $T_1 = 430 - 450^\circ C$ ,  $T_2 = 500 - 530^\circ C$  rejimində, ancaq  $\beta - In_2Se_3$ ,  $T_1 = 680^\circ C$ ,  $T_2 = 720^\circ C$  rejimində, ancaq  $\gamma - In_2Se_3$ ,  $T_1 = 780^\circ C$ ,  $T_2 = 820^\circ C$  rejimində, ancaq  $\delta - In_2Se_3$  modifikasiyası alınır (şəkil 11.11).



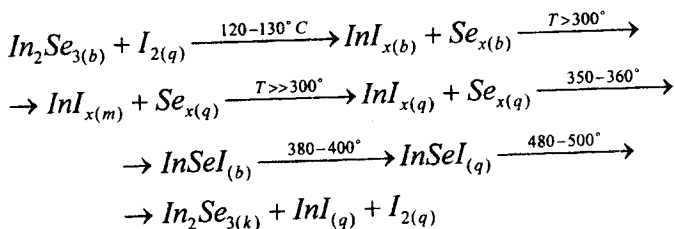
*Şəkil 11.11. a)  $\beta$ - $In_2Se_3$ ; b)  $\gamma$ - $In_2Se_3$ ; c)  $\delta$ - $In_2Se_3$ .*

Alınmış monokristal  $\gamma$ - $In_2Se_3$  individuallığını təsdiq etmək üçün onların rentgenoqramması çıxarılır və etalon ilə müqayisə edilir (şəkil 11.12).

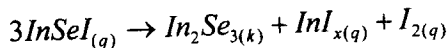
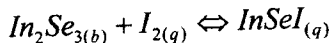


**Şəkil 11.12. Etalon və qaz fazada alınmış monokristal  $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$  rentgenoqramı.**

$\text{In}_2\text{Se}_3$  qaz fazasında köçmə mexanizmi aşağıdakı reaksiya üzrə gedir:



Sadə formada:



$\text{InSel}_{(q)}$  parçalanmasından alınan  $\text{InI}_{x(q)}$  və  $\text{I}_{2(q)}$  daşıyıcı rolunu oynayır.  $\text{InSel}_{(k)}$  sarı rəngli, iynəvari kristal maddədir, asanlıqla parçalanıb  $\text{In}_2\text{Se}_{3(k)}$  verir (şəkil 11.13).



**Şəkil 11.13. Qaz fazada alınmış InSeI kristalı.**

Kimyəvi qazdaşıyıcı üsulu ilə  $A_2^mB_3^n$  tipli başqa yarım-keçirici birləşmələrin də ( $Ga_2S_3$ ,  $Ga_2Se_3$ ,  $Ga_2Te_3$ ,  $In_2S_3$ ,  $In_2Te_3$ ) ayrı-ayrı modifikasiyaların monokristal halında alınması yodun və bromun iştirakı ilə aparılmışdır.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $Ga_2S_3$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $Ga_2Se_3$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $Ga_2Te_3$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $In_2S_3$  və  $\alpha$ -,  $\beta$ - $InSbSe_3$  və s. Reaksiyanın aparılma şəraiti və nəticələri cədvəl 11.1 verilmişdir.

**Cədvəl 11.1**

Birləşmə	Ərimə temperaturu və poliforf. keç. °C	Temperatur rejimi °C		Daşıyıcı $Smq/sm^3$	Qeyd
		$T_1$	$T_2$		
$\alpha - Ga_2S_3$	1125 550-600	400 450	480 500	$I_2$	Ağımtıl boz $3 \times 4 \times 3 mm^3$ druzalar

$\beta - Ga_2S_3$	$\alpha \rightarrow \beta$ 1015 $\beta \rightarrow \alpha$	750 800	800 850	$Br_2$	Yarım şəffaf ağımtıl lövhələr $\sim 3 \times 2 \times 2 mm^3$
$\gamma - Ga_2S_3$	$\gamma \rightarrow m$ 1120	100 0 105 0	108 0 110 0	$Br_2$	Tərəfləri yaxşı görünən $\sim 3 \times 2 \times 2 mm^3$ lövhələr, ağ rəng.
$\alpha - Ga_2Se_3$	$\alpha \rightarrow \beta$ 1020 600	450	500	$I_2$ $Br_2$	Qara-qırmızı $3 \times 2 \times 1 mm^3$ həcmli kristallar
$\beta - Ga_2Se_3$	$\beta \rightarrow \gamma$ 800	650	750	$I_2$	Qara-qırmızı $\sim 3 \times 2 \times 1 mm^3$ kristal
$\gamma - Ga_2Se_3$	$\gamma \rightarrow m$ 1020	850	900	$I_2$	$2 \times 2 \times 1 mm^3$ həcmli kristal
$\alpha - Ga_2Te_3$	$\alpha \rightarrow \beta$ 790 610	580	630	$I_2$	Qara rəngli tərəfləri yaxşı görünən $\sim 4 \times 3 \times 2 mm^3$ kristal
$\beta - Ga_2Te_3$	$\beta \rightarrow m$ 670	690	760	$I_2$ $Br_2$	Qara rəngli $2 \times 2 \times 2 mm^3$ kristal
$\alpha - In_2S_3$	$\alpha \rightarrow \beta$ 1050 420	300	400	$Br_2$ $Br_2$	Qırmızı rəngli $\sim 3 \times 2 \times 1 mm^3$ kristallar
$\beta - In_2S_3$	$\beta \rightarrow \gamma$ 750	450	680	$I_2$ $Br_2$	$2 \times 2 \times 2 mm^3$ qırmızı rəngli kristallar
$\alpha - In_2Te_3$	$\alpha \rightarrow \beta$ 700 550-600	560 570	600 650	$I_2$	$\sim 1 \times 1 \times 1 mm^3$ qara rəngli kristal
$\beta - In_2Te_3$	$\beta \rightarrow \gamma$ 700	750	800	$I_2$	$2 \times 2 \times 3 mm^3$ qara rəngli kristal

Bu tip birləşmələri:  $Ga_2S_3$ ,  $Ga_2Se_3$ ,  $Ga_2Te_3$ ,  $In_2Te_3$  qaz fazasında köçmə mexanizmi  $In_2Se_3$ -ün köçmə mexanizmi ilə eynidir. Köçmə ümumi halda yodun və bromun iştirakı ilə aşağıdakı kimi gedir.

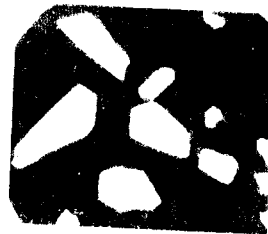
$A_2^m B_{3(b)}^{VI} + C_{2(q)} \rightarrow A^m C_{x(b)} + B_{(q,b)}^{VI} \xrightarrow{i^0} A^m C_{x(q)} + B_{x(q)}^{VI} \xrightarrow{i^0} A^m B^{VI} C_{(b)}^{VII} \xrightarrow{i^0} A^m B^{VI} C_{(q)}^{VII} \rightarrow A_2^m B_{3(k)}^{VI} + AC_{x(q)} + C_{2(q)}$ ;  
 $AC_{x(q)} + C_{2(q)}$  sonra daşıyıcı rolu oynayır  
 $A_2^m B_{3(k)}^{VI} + AC_{x(q)} + C_{2(q)} \rightarrow A^{III} B^{VI} C_{(q)}^{VII}$  əmələ gəlir və proses davam edir.

Lantanoidlərdə  $Ln_2^m B_3^{VI}$  ( $Ln - La, Ce, Pz, Nd, Sm, Gd, \dots$ ,  $B^{VI} - S, Se, Te$ ) qaz fazasında bu mexanizm üzrə köçür.

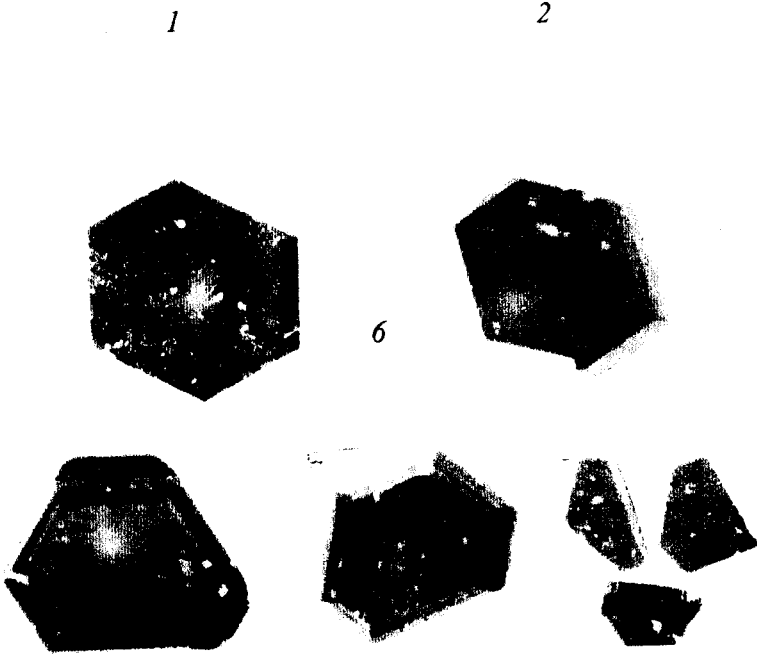
$Ln_2 B_{3(b)}^{VI} + C_{2(q)} \rightarrow Ln^m C_{(b)} + B_{(q,m)} \xrightarrow{LnC_{(m)} + B_{(q)}} Ln^m C_{(q)} + B_{x(q)} \rightarrow Ln^m B^{VI} C_{(b)}^{VII} \rightarrow Ln^m B^{VI} C_{(q)}^{VII} \rightarrow Ln_2^m B_{3(k)}^{VI} + LnC_{(q)} + C_{2(q)}$ ;  
 $LnC_{(q)} + C_{2(q)}$  sonra daşıyıcı rolu oynayır,

$Ln_2^m B_{3(b)}^{VI} + LnC_{(q)} + C_{2(q)} \Leftrightarrow Ln^m B^{VI} C_{(q)}^{VII}$  əmələ gəlir və proses davam edir.

Aydın ki, müxtəlif individual birləşmələrdə temperatur rejimi, faza keçidləri müxtəlif olur, amma birmənalı demək olar ki, ümumi köçmə mexanizmi təcrübədə təsdiq olunmuşdur. Bundan əlavə qaz fazada  $A_2^V B_3^{VI}$  tipli birləşmələrin də ( $Sb_2 S_3, Sb_2 Se_3, Sb_2 Te_3, Bi_2 S_3, Bi_2 Se_3, Bi_2 Te_3$ ) monokristalları eyni mexanizm üzrə alınır.



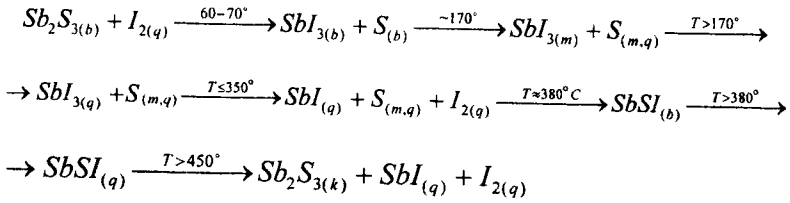




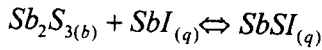
**Şəkil 11.14. Qaz fazasında alınmış monokristallar.**

1- $\alpha$ - $Ga_2S_3$ ; 2- $\beta$ - $Ga_2S_3$ ; 3- $\alpha$ - $Ga_2Se_3$ ; 4- $\beta$ - $Ga_2Se_3$ ;  
5- $\alpha$ - $Ga_2Te_3$ ; 6- $\alpha$ - $In_2S_3$ ; 7- $\beta$ - $In_2Te_3$ .

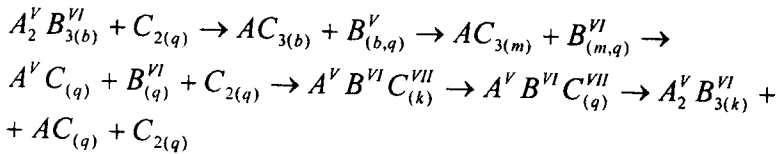
$Sb_2S_3, Sb_2Se_3, Sb_2Te_3, Bi_2S_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3$  qaz fazasında yodun və bromun iştirakı ilə asan çökür. Bu birləşmələrin monokristallarının alınması ilə bərabər eyni zamanda onların köçmə mexanizmi də öyrənilmişdir.  $Sb_2S_3$  misalında yodun iştirakı ilə təcrübə əsasında  $Sb_2Se_3, Sb_2Te_3, Bi_2S_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3$  köçmə mexanizmi müəyyən edilmişdir.  $T_1 \rightarrow T_2$



Qaz halında alınan  $SbI_{(q)}$ ,  $I_{2(q)}$  sonra daşıyıcı rolu oynayır.



əmələ gəlir. Bütün bu faza keçidləri DTA vasitəsilə  $\pm 10^\circ C$  dəqiqliklə müəyyən edilmişdir.  $Sb_2S_3$  yodun iştirakı ilə köçmə mexanizm bromun və xlorun iştirakı ilə bütün  $A_2^V B_3^{VI}$  ( $A - Sb, Bi$ ,  $B^{VI} - S, Se, Te$ ) tipli birləşmələrə aid etmək olar



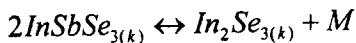
Qeyd olunduğu kimi, sonra  $AC_{(q)} + C_{2(q)}$  daşıyıcı rolu oynayır.

$A_2^V B_3^{VI}$  tip birləşmələrin hologenlərlə qaz fazada köçməsi, demək olar ki,  $A_2^m B_3^{VI}$  tip və  $Ln_2^m B_3^{VI}$  tip birləşmələrin hallogenlərin iştirakı ilə köçmə mexanizmi ilə eynidir.

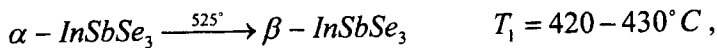
### 11.8. Qaz fazasında mürəkkəbtərkibli birləşmələrin monokristallarının alınması və köçmə mexanizmi

Qaz fazasında binar, üçlü birləşmələrlə yanaşı çoxatomlu  $A''A_2''B_4''$ ,  $A''A_2''B_3''$ ,  $A'''A''B_3''$  ( $A'' - Ca, Sr, Ba$ ;  $A''' - Ga, In$ ;  $A'' - Sb, Bi$ ;  $B'' - S, Se, Te$ ) tip mürəkkəbtərkibli birləşmələrin monokristalını almaq və təmizləmək mümkündür. Daşıyıcı kimi ən çox sərbəst yoddan və bromdan istifadə olunur. Yodun iştirakı ilə  $CdIn_2Se_4$ ,  $ZnGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2Se_4$ ,  $HgGa_2Se_4$ ,  $InSbSe_3$ ,  $CaGa_2Se_4$ ,  $CaGa_2S_4$ ,  $CaIn_2S_4$ ,  $CaIn_2Se_4$ ,  $SrIn_2S_4$ ,  $BaIn_2S_4$  və s. mürəkkəbtərkibli birləşmələrin monokristalı alınmışdır.

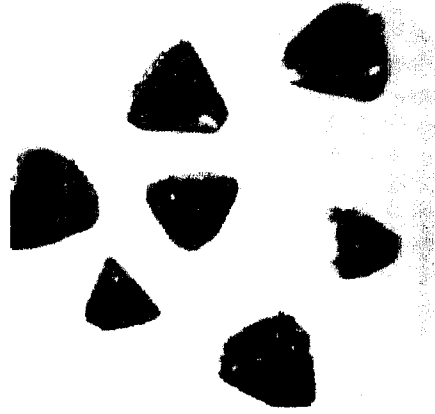
**$InSbSe_3$  qaz fazada monokristalının alınması və köçmə mexanizmi.**  $InSbSe_3$  birləşməsi kristal  $In_2Se_3$  və  $Sb_2Se_3$  ərintisindən alınır.  $InSbSe_3$  metal parlaqlığı malik inkonqruent birləşmədir,  $765^\circ C$  perimetrik reaksiya üzrə parçalanır:



$InSbSe_3$  iki polimorf keçidə malikdir:



$T_2 = 480^\circ C$  rejimində yodun və bromun iştirakı ilə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində qaz fazada tərəfləri yaxşı görünən  $2 \times 2 \times 1 mm^3$  ölçüdə  $\alpha - InSbSe_3$  monokristalı alınmışdır (şəkil 11.15).



**Şəkil 11.15. Qaz fazasında alınmış  $\alpha - InSbSe_3$  monokristalı.**

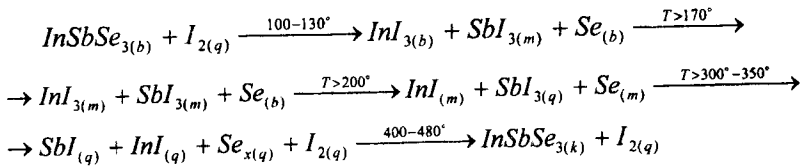
Alınmış monokristalın parametrləri təyin olunmuş:  $a = 9,45 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,9 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,92 \text{ \AA}$ ,  $z = 4$  fəza quruluşu  $P_{\text{pam}}$ ,  $P_{\text{pas}}$  rombik quruluşda kristallaşar,  $\beta - InSbSe_3$  modifikasiyası  $T_1 = 550^\circ \text{C}$ ,  $T_2 = 600^\circ \text{C}$  temperatur rejimində yodun iştirakı ilə  $\sim 6 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  ölçüdə lövhə formasında alınmışdır (şəkil 11.16).



**Şəkil 11.16. Qaz fazada alınmış**

$\alpha - \text{InSbSe}_3 \xrightarrow{525^\circ} \beta - \text{InSbSe}_3$  **monokristal.**

Alınmış monokristalın parametrləri təyin olunmuş:  
 $a = 6,86 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,93 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,3 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^\circ 7'$  fəza qrupu  
 $C_{24}^5 - P_{21} / a$  monoklinik quruluşda kristallaşır.  $\text{InSbSe}_3$  qaz  
fazada köçmə mexanizmi DTA və mikroskopik analiz vasitəsilə müəyyən edilmişdir.



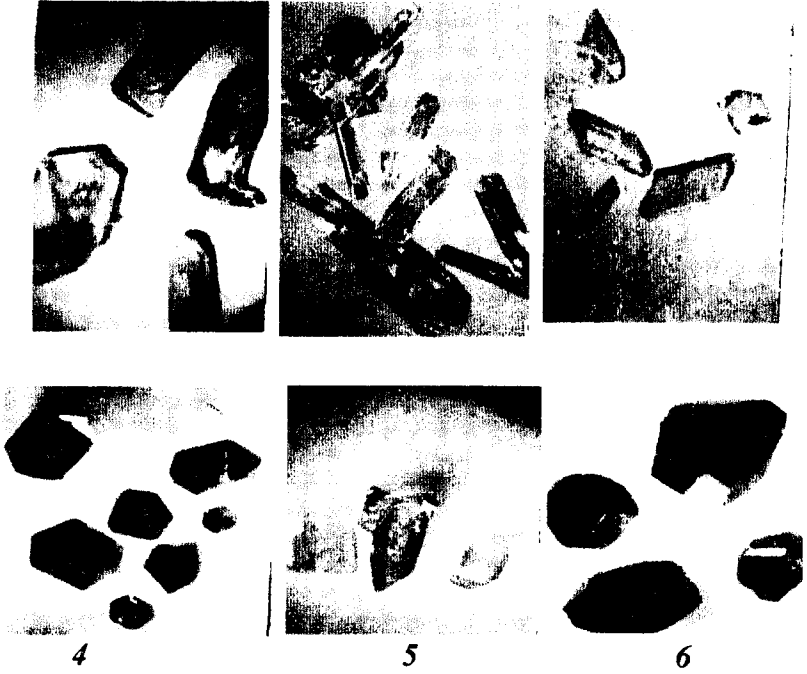
Bərkfazlı  $InSbSe_3$  qaz komponentlərlə dinamik i tarazlıqda olur, sərbəst yod yenidən sistemə qayıdır və daşıyıcı rolu oynayır.  $InSbSe_3$ ,  $LnSbSe_3$  ( $Ln - La \div Ga$ ) tipli stibnit quruluşa aiddir. Onların da qaz fazada hallogenlərlə köçmə mexanizmi çox ehtimal ki,  $InSbSe_3$  köçmə mexanizmi ilə oxşar olmalıdır.

Mürəkkəbtərkibli birləşmələrdən  $A^n A_2^m B_4^{VI}$ ,  $A^n A_2^v B_4^{VI}$  ( $A^n - Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg$ ;  $B^{VI} - S, Se, Te$ ;  $A^v - Sb, Bi$ ) tipli:  $CaGa_2S_4$ ,  $CaGa_2Se_4$ ,  $CaIn_2S_4$ ,  $CaIn_2Se_4$ ,  $SrIn_2S_4$ ,  $BaIn_2S_4$ ,  $CaSb_2S_4$ ,  $ZnIn_2Se_4$ ,  $ZnIn_2S_4$ ,  $ZnGa_2S_4$ ,  $CdIn_2S_4$  və s. mürəkkəbtərkibli birləşmələrin qaz fazada monokristalları alınmış və köçmə mexanizmi öyrənilmişdir (cədvəl 11.2).

Mürəkkəbtərkibli birləşmələrin monokristallarını alarkən daşıyıcı kimi kristal yoddan istifadə olunmuşdur. Temperatur rejimi təcrübə yolu ilə ərimə temperaturlarına uyğun seçilmişdir. Alınmış monokristalların kimyəvi tərkib miqdarı spektral analiz üsulu ilə təyin olunmuşdur. Miqdarı spektral analizdə az miqdar nümunə tələb olunur (15-20mq), uçucu komponentlər ( $S, Se, Te$ ) isə fərqi görə təyin olunur. Mürəkkəbtərkibli birləşmələrin monokristallarını almaq üçün rejim və onun nəticəsi cədvəl 11.2-də ümumiləşdirilmişdir. Köçmə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqatında gedir.

Birləşmə	Ərimə temperaturu °C	Temperatur rejimi °C		Daşyıcı $5mq/cm^3$	Qeyd
		$T_1$	$T_2$		
$CaGa_2S_4$	1130	650 700	800 760	$I_2$	Ağ-çəhrayı $\sim 2 \times 2 \times 2 mm^3$
$CaGa_2Se_4$	1100	700	800	$I_2$	Qara-qırmızı $\sim 2 \times 2 \times 3 mm^3$
$CaIn_2S_4$	1130	600 800	800 1000	$I_2$	Tünd-sarı rəngli $\sim 3 \times 2 \times 2 mm^3$
$CaIn_2Se_4$	900	700	800	$I_2$	Açıq-boz $2 \times 2 \times 2 mm^3$ həcmli kristal
$SrIn_2S_4$	970	650 800	800 900	$I_2$	Sarımtıl -çəhrayı $\sim 3 \times 2 \times 1 mm^3$
$BaIn_2S_4$	1080	700 800	800 900		Narıncı $\sim 2 \times 3 \times 2 mm^3$
$CaSb_2S_4$	820	400 450	650 650	$I_2$	Qara-qırmızı $2 \times 3 \times 2 mm^3$

Stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün monokristalın debaeqrammasını ilkin polikristalın debaeqramması ilə müqayisə edərək miqdarı spektral analizdən istifadə olunmuşdur (şəkil 11.17).

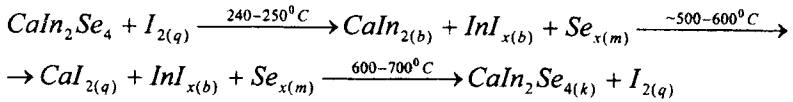


**Şəkil 11.17. Qaz fazada alınmış monokristallar.**

1 -  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ ; 2 -  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$ ; 3 -  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$ ; 4 -  $\text{CaIn}_2\text{Se}_4$ ;

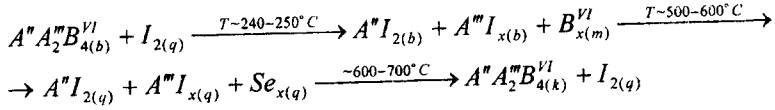
5 -  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$ ; 6 -  $\text{BaIn}_2\text{S}_4$ .

Bu tip kristalların alınması yodun iştirakı ilə  $\text{CaIn}_2\text{Se}_4$  misalında aşağıdakı mexanizmi üzrə gedir:





Ümumi halda:



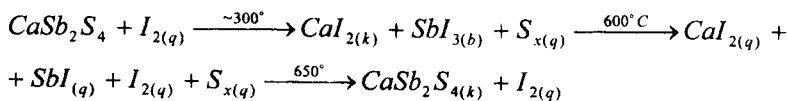
Qaz halında ayrılmış yoddaşıyıcı olaraq təkrar köçmə-də iştirak edir.

**$CaSb_2S_4$  birləşməsinin qaz fazada monokristalının alınması və köçmə mexanizmi.**  $CaSb_2S_4$  konqruent birləşmə olaraq  $1020^\circ C$  əriyir, rombik quruluşda kristallaşır, parametrləri:  $a = 8,61A^\circ$ ,  $b = 11,33A^\circ$ ,  $c = 21,7A^\circ$ ,  $\beta = 94^\circ 7'$ ,  $T_1 = 450^\circ C$ ,  $T_2 = 650^\circ C$  temperatur rejimində yodun iştirakı ilə  $2 \times 3 \times 2 mm^3$  ölçüdə qara-qırmızı rəngdə monokristal halında alınmışdır (şəkil 11.18).



**Şəkil 11.18.**  $CaSb_2S_4$  üçlü birləşmənin qaz fazada alınmış monokristalı.

Diferensial termiki və mikroanaliz vasitəsilə  $CaSb_2S_4$  birləşməsinin köçmə mexanizmi öyrənilmişdir.

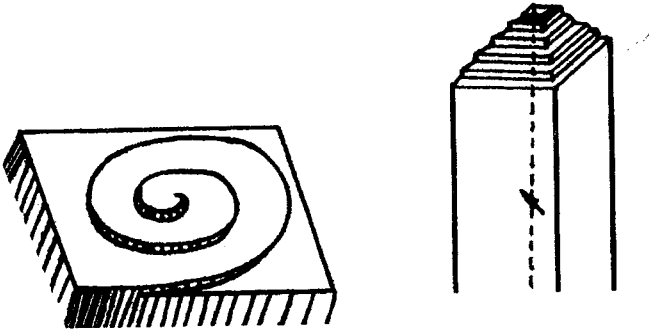


Alınmış sərbəst yod yenidən  $CaSb_2S_4$  ilə reaksiyaya girib daşınmada iştirak edir.

### 11.9. İynəvarı kristallar

İynəvarı kristallara marağ XX əsrin 50-ci illərində başlanmışdır. O vaxtdan iynəvarı kristalların alınması, quruluşu, əmələgəlmə mexanizmi haqda dünya ədəbiyyatında yazılar çap olunmuşdur. İynəvarı kristalların mexaniki cəhətdən möhkəm olması, müxtəlif həndəsi formaya malik olması, iynəvarı kristallara marağı artırmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, iynəvarı kristalın möhkəm olmasına səbəb onun quruluşunun mükəmməl olmasıdır. Birölçülü iynəvarı kristalların əmələgəlmə mexanizmi, kristalların əmələ gəlməsinin kinetikası nəzəri və təcrübi cəhətcə maraqlı bir sahə olmuşdur. İynəvarı kristalların özünün unikal forması, ölçüsü və xassəsinə görə elmdə və texnikada geniş tətbiq tapmışdır. Axır vaxtlarda yüksək həssaslığa malik avtoemission elektron cihazların hazırlanmasında, həddən artıq yüksək möhkəmliyə malik kompozision materialların hazırlanmasında və s. xüsusi rol oynayır. Hal-hazırda iynəvarı kristalların alınması və tədqiqi sahəsində monoqrafiyalar, dərs və-

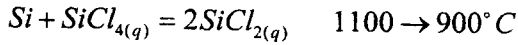
saitləri məlumdur. İynəvari kristallar müxtəlif şəraitdə–qaz fazada, məhlulda və bərk fazada əmələ gələ bilər. Qaz fazada iynəvari kristalların alınması daha geniş yayılmışdır. İynəvari kristallar həcmli, yəni üçölçülü kristallardan fərqli olaraq əsas, bir ox üzrə inkişaf edir və adətən, onun diametri çox kiçik olur. Uzunluğu isə diametrindən  $\sim 10$  dəfə böyük olur. İynəvari kristalların əmələ gəlməsini nəzəri cəhətdən izah etmək üçün XX əsrin 50–ci ilində müəyyən ehtimallar olmuşdur. Bu ehtimallardan ən inandırıcısı Sirsin vintəbənzər dislokasion modelidir. Sirsin modelinə görə iynəvari kristallar kristalın təpəsindən böyüyür (şəkil 11.19)



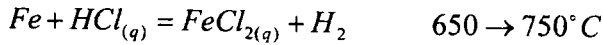
**Şəkil 11.19. Sirsə görə vintəbənzər dislokasiya ilə kristalların əmələgəlmə sxemi.**

Sirs modelinə görə kiçik  $\Delta T$  şəraitində əsas kütlə çox kiçik sürətlə buxarlaşır. Kristalın böyüməsi çox yavaş  $\sim 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm/saat}$  sürətlə gedir. Braun hərəkətilə atomlar kristalın zirvəsilə toqquşur və nəticədə, kristal böyüyür.

1955-ci ildə [Filman R.L. və Qati A.]  $SiCl_{4(q)}$  iştirakı ilə endotermik reaksiya üzrə  $T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində silisiumun çox nazik iynəvarı kristalı alınmışdır. İynəvarı kristalı çox nazik



Həmin vaxt eyni zamanda dəmirin də  $HCl_{(q)}$  iştirakı ilə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində iynəvarı kristalı alınmışdır.

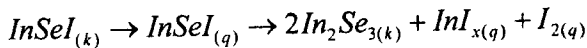


Silisiumun və dəmirin iynəvarı kristallarının əmələ gəlməsi Sirs modelilə izah olunur. Bu baxımdan yodun iştirakı ilə  $\gamma - In_2Se_3$  monokristalının alınması çox maraqlıdır.  $\gamma - In_2Se_3$  temperatur intervalı  $650 - 750^\circ C$  arasındadır. Yodun iştirakı ilə  $\gamma - In_2Se_3$  köçməsi  $T_1 = 680^\circ C$ ,  $T_2 = 720^\circ C$  temperatur intervalında aparılmışdır. İlkin  $In_2Se_3$ -nin hansı formada: monokristal, toz,  $\alpha, \beta, \delta - In_2Se_3$  ibarət qarışıq (və ya homogen  $\alpha - In_2Se_3$ ,  $\beta - In_2Se_3$ ,  $\delta - In_2Se_3$ ) olmasından asılı olmayaraq, nəticədə, ancaq  $\gamma - In_2Se_3$  monokristalı alınır. Bundan əlavə, ilkin maddənin isti və ya soyuq zonada yerləşməsindən asılı olmayaraq həmişə köçmə baş verir. İlkin maddə isti zonada yerləşdikdə  $\Delta T$  az fərqlənən  $T = 700^\circ C$  zona da çoxlu miqdarda ölçüsü  $\sim 4 \times 5 mm^2$  olan monokristal lövhə-

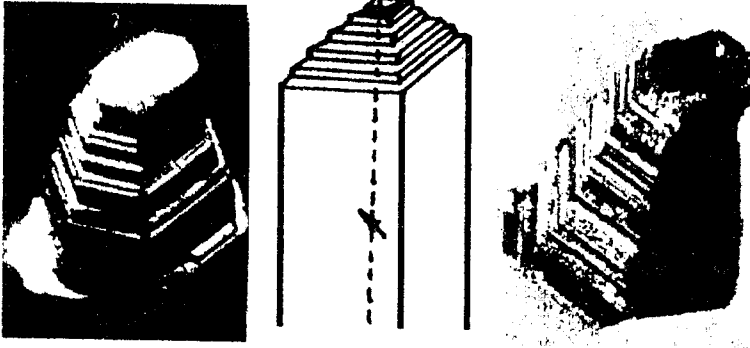
lər əmələ gəlir və ya ilkin maddə soyuq zonada yerləşdikdə, yenə  $T = 700^{\circ}C$  sahədə  $\sim 4 \times 5 \times 1 \text{mm}^3$  həcmində monokristal lövhələr alınır ki, onların da üzərində fiziki ölçmələr aparılmışdır. Monokristalın alınma prosesi fasiləsiz 50-100 saat müddətində davam etmişdir.

Köçmə prosesində müxtəlif formada: lövhələr, həcmli və nəzəri vintəbənzər dislokasiya modelinə kristallar əmələ gəlmişdir.

Dislokasiya ilə  $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$  monokristalın alınması sistematik xarakter daşımır, ən çox lövhə və həcmli kristallar əmələ gəlir. Kənardan heç bir müdaxilə olmadan dislokasiyalı  $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$  monokristalı Sirsin nəzəri modelinə uyğun gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, ədəbiyyatda Sirsin modelinə şübhə ilə yanaşma hallarına rast gəlinir. Dislokasion  $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$  kristalının əmələ gəlməsi Sirsin modelini heç bir şübhə qoymadan təsdiq edir. Heksoqonal kristal quruluş əsasında çoxsaylı layların getdikcə kiçilməsi, piramidanın alınması vaxt keçdikcə buxar fazada  $\text{InSeI}_{(q)}$  qatılığının azalmasını göstərir və kristal



reaksiyası üzrə alınır. Kristalın əmələ gəlməsi əvvəlcə sürətlə, sonra qaz qatılığı və təzyiq azaldığı üçün kristalın böyüməsi zəifləyir və nəhayət, proses dayanır (şəkil 11.20).



*Şəkil 11.20. Nəzəri və təcrübi vintəbənzər dislokasiya üzrə kristalın alınması.*

$\gamma - In_2Se_3$  dislokasion kristalının əmələ gəlməsinə əsaslanaraq çoxlu nəzəri məsələləri həll etmək olardı. Ancaq dislokasion  $\gamma - In_2Se_3$  təsadüfən alınır, onun alınmasını tənzimləmək olmur. Nizamlı formada çoxsaylı layların qanunauyğun yerləşərək piramida əmələ gətirməsi atom, molekul səviyyəsində kristalların əmələgəlmə mexanizmi haqda fikir söyləməyə imkan verərdi.

1953 -1960-cı illərdə Sirs modelindən asılı olmadan Dittmara–Noymana iynəvarı kristalların əmələ gəlməsinin diffuzion modelini təklif etmişlər. Dittmara–Noymana bu modeli kalium metalının buxarının vakuumda kondensləşməsinə tədqiq edərkən təklif etmişlər. Metal kalium az  $\Delta T$  fərqi olan  $0,00103 kPa$  vakuumda yerləşdirilmiş, əmələ gələn ilk metal kütlə üzərində iynələr əmələ gəlməsinə müşahidə etmişdir. Bu müşahidədən sonra Dittmara və Noyma-

na iynəvarı kristalların əmələ gəlməsinin diffuzion nəzəriyyəsinə verməmişlər. Bundan sonra mis metalı səthində və  $SiC$  kütləsi üzərində iynəvarı kristalların əmələ gəlməsi müşahidə olunmuşdur, ancaq onun fiziki mənasına əhəmiyyət verməmişlər. Məlum olmuşdur ki, bir çox metalların səthində yüksək vakuumda ( $0,00103kPa$ ) çox kiçik  $mmk$  ölçüsündə iynəvarı kristallar əmələ gəlir. İynəvarı kristalların əmələ gəlməsinin nəzəri və təcrübi cəhətdən kinematikasını Sirs, Parker, Ditinar, Neyman və s. tərəfindən öyrənilmiş və belə nəticəyə gəlmişlər ki, iynəvarı kristallar təbiətdə və eyni zamanda laboratoriyaya şəraitində əmələ gələ bilər. İynəvarı kristallar laboratoriyada xüsusi şəraitdə – təzyiq və temperaturun müəyyən qiymətində əmələ gəlir. İynəvarı kristallar xüsusi davamlılığa malikdir, onların möhkəm olmasının səbəbi kristal xassəli quruluşa malik olmasındadır. Bunun üçün də onların əmələgəlmə şəraiti öyrənilir. Yarımkəçirici materiallar əsasında alınmış iynəvarı kristallar yüksək həssaslığa malik cihazların yaradılmasında geniş istifadə olunur. İynəvarı kristalların alınması  $\alpha - In_2Se_3$  ilə də baş vermişdir.

$T = 180 - 190^\circ C$  temperatur şəraitində uzun zaman (3000 saat)  $0,001013kPa$  vakuumda yerləşdirilmiş, heç bir daşıyıcının iştirakı olmadan  $20 \times 4 mm^2$  ölçüdə çoxsaylı dağ bülluruna oxşar  $\alpha - In_2Se_3$  lövhələri alınmışdır. Kristallar bir-birinə paralel və kütlənin səthinə perpendikulyar bitir. Kristalların ölçüsü fiziki ölçmələr aparmağa imkan vermiş-

dir. Daşıyıcının iştirakı olmadan aşağı temperaturda belə iri kristalların alınması nadir haldır (şəkil 11.21).



*Şəkil 11.21. Eyni şəraitdə əmələ gəlmiş müxtəlif formalı iynəvari  $\alpha - \text{In}_2\text{Se}_3$ .*

### 11.10. Qaz fazada minerallaşma prosesi

Kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiyalarda bəzən bərk fazanın bir zonadan başqa zonaya ( $T_1 \rightarrow T_2$  və ya  $T_2 \rightarrow T_1$ ) köçmə prosesi baş vermir. Bərk faza ilə qaz fazası arasında heterogen tarazlıq yaranır, temperatur və təzyiq fərqi ( $\Delta T, \Delta P$ ) çox az olur. Məlum olmayan mexanizm üzrə toz halında və ya polikristal bərk faza köçmədən yerində monokristal halında kristallaşır. Məsələn, toz halında olan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  və s.  $\text{HCl}_{(q)}$  iştirakı ilə vakuüm şəraitində ( $\sim 10^{-6} - 10^{-8} \text{ atm.}$ ) qızdırıldıqda monokristala çevrilməsi müşahidə olunmuşdur. Bu proses minerallaşma adlanır.



Belə bir çevrilmə yodun iştirakı ilə qaz fazada  $0,00103\text{ kPa}$  vakuum şəraitində  $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{InSe}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  birləşmələri ilə də müşahidə olunmuşdur. Qaz fazada bu və ya başqa zonaya köçmə baş vermir, ilkin bərk fazanın səthində tərəfləri aydın görünən həcmli monokristallar, monokristal lövhələr müşahidə olunmuşdur. Toz halında ilkin bərk faza tamamilə minerallaşma nəticəsində iri monokristallara çevrilir.

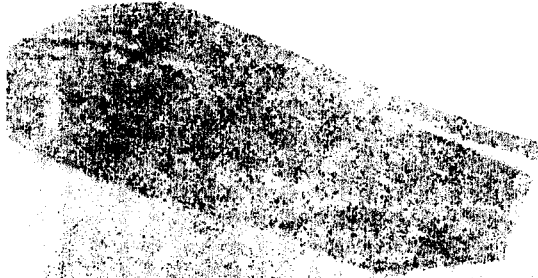
$T_1 = 680^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 720^\circ\text{C}$  temperatur rejimində, ilkin bərk fazanın isti və ya soyuq zonada yerləşməsindən asılı olmayaraq 50-80 saat müddətində toz halında  $\text{In}_2\text{Se}_3$  minerallaşma nəticəsində  $\sim 5 \times 4 \times 2\text{ mm}^3$  ölçüdə, tərəfləri yaxşı görünən monokristala çevrilmişdir (şəkil 11.22).



**Şəkil 11.22. Minerallaşma nəticəsində alınmış  $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$  monokristalı.**

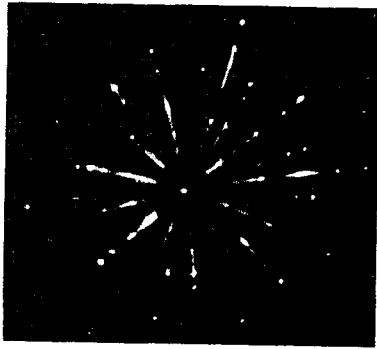
$T_1 = 780^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 820^\circ\text{C}$  temperatur rejimində, yenə də, ilkin bərk fazanın isti və ya soyuq zonada yerləşməsindən asılı olmayaraq toz halında  $\text{In}_2\text{Se}_3$  minerallaşma nəticəsində 50-80 saat müddətində bütün kütlə ölçüsü

$\sim 6 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$  olan laylı  $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$  monokristala çevrilmişdir (şəkil 11.23).



**Şəkil 11.23. Minerallaşma nəticəsində alınmış  $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$  monokristalı.**

Alınan maddənin monokristal olması laueqramma ilə təsdiq olunmuşdur (şəkil 11.24).



**Şəkil 11.24.  $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$  laueqramması.**

$T_1 = 680^\circ C$ ,  $T_2 = 720^\circ C$  temperatur rejimində minerallaşma nəticəsində polikristal  $In_2Se_3$  kütləsi üzərində dağ silsiləsinə bənzər  $\gamma - In_2Se_3$  monokristalları əmələ gəlmişdir (şəkil 11.25).



*Şəkil 11.25. Minerallaşma nəticəsində bərk faza üzərində əmələ gəlmiş  $\gamma - In_2Se_3$  monokristalı.*

$T_1 = 500^\circ C$ ,  $T_2 = 600^\circ C$  temperatur rejimində yodun iştirakı ilə  $GaSe$  polikristalı səthində və  $T_1 = 800^\circ C$ ,  $T_2 = 850^\circ C$  temperatur rejimində bromun iştirakı ilə polikristal  $Ga_2Se_3$  səthində də minerallaşma nəticəsində monokristallar əmələ gəlmişdir (şəkil 11.26).



*Şəkil 11.26. Minerallaşma nəticəsində polikristal GaSe (1) və polikristal  $Ga_2Se_3$  (2) üzərində əmələ gəlmiş monokristal.*

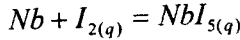
Minerallaşmada gedən proseslər: toz halında olan bərk fazanın iri monokristala çevrilməsi, polikristal bərk fazanın səthində müxtəlif morfoloji formada monokristalların alınması və s. məlum olan nəzəriyyələrlə izah olunmur. Minerallaşma prosesinin böyük gələcəyi gözlənilir. Xüsusilə, toz halında maddənin asanlıqla iri monokristala çevrilməsi, hərtərəfli fiziki xassələrin öyrənilməsinə imkan verir.

### 11.11. Heterogen bərk fazaların qaz fazada ayrılması

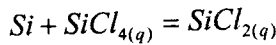
Qarışıq heterogen bərk fazalar dörd növə ayrılır:

1. Qarışıqda, ancaq bir faza ( $A'$ ) köçür, ikinci faza ( $A$ ) köçmür.

Məsələn,  $Nb + NbC$  qarışığında metal  $Nb$  ekzotermik reaksiya üzrə  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində köçür.



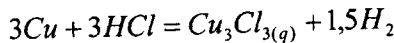
$NbC$  fazası isə  $T_1$  zonasında qalır. Başqa bir misalda, məsələn,  $SiO$ -ni homogenləşdirəndə müəyyən qədər  $SiO \rightarrow SiO_2 + Si$  parçalanır. Belə bir halda  $SiCl_{4(q)}$  iştirakı ilə sərbəst silisium  $T_2 \rightarrow T_1$  zonasına



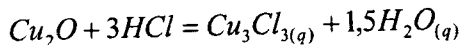
$1100 \rightarrow 900^\circ C$  köçür,  $SiO_2$  – kristal isə isti zonada qalır.

2. Bərk fazadan biri tamamilə qaz fazaya keçir, məsələn, qızılın tərkibində olan silisium, xlor atmosferində  $\sim 300 - 400^\circ C$  tamamilə  $SiCl_{4(q)}$  çevrilir, qızıl isə təmiz halda ayrılır.

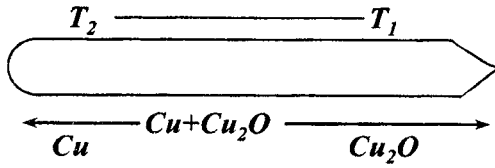
3. Hər iki bərk faza ( $A$  və  $A'$ ) köçür.  $A$  maddəsi ekzotermik reaksiya üzrə  $T_1 \rightarrow T_2$ ,  $A'$  maddəsi endotermik reaksiya üzrə  $T_2 \rightarrow T_1$  köçür. Məsələn,  $HCl_{(q)}$  iştirakı ilə  $Cu + Cu_2O$  qarışığı köçür (şəkil 11.27).



$$\Delta H^0 = +18kC / mol, T_2 \rightarrow T_1$$



$$\Delta H^0 = -91,7kC / mol, T_1 \rightarrow T_2$$

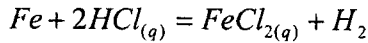


**Şəkil 11.27. Misin və mis-oksidin ayrılması.**

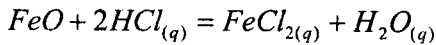
$Cr + CrTe$  qarışığı yodun iştirakı ilə müxtəlif istiqamətə köçür:  $Cr + I_{2(q)} = CrI_{2(q)}$ ,  $T_1 \rightarrow T_2$  ekzotermik reaksiya

$CrTe + I_{2(q)} = CrI_{2(q)} + 1/2I_{2(q)}$ ,  $T_2 \rightarrow T_1$  endotermik reaksiya.

4. Bərk fazanın hər ikisinin ( $\Delta H^0$ ) işarəsi eyni olduğu üçün ( $A$  və  $A'$ ) bir istiqamətdə köçür. Məsələn,  $Fe$  və  $FeO$  qarışığını  $HCl_{(q)}$  iştirakı ilə eyni istiqamətdə köçməsi.



$$\Delta H^0 = +12,5kC / mol, T_2 \rightarrow T_1$$



$$\Delta H^0 = +37,5kC / mol, T_2 \rightarrow T_1.$$

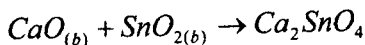
Bu halda köçmə baş verir, amma təmizlənmə getmir.

### 11.12. Qaz fazada mürəkkəbtərkibli, bərkfazalı birləşmələrin sintezi

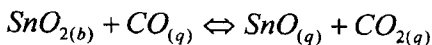
Bərkfazalı sintez diffuziya hesabına gedir və adətən, reaksiyanın sürəti zəif olur, çox vaxt tələb edir. Bərk fazada diffuziya sürətinin, reaksiyaya girən hissəciklərin toqquşmasının və bərk fazaların səthinin az olması reaksiyanın sürətini zəiflədir. Məlumdur ki, kimyəvi reaksiyanın getməsi üçün aktiv toqquşma lazımdır. Bu şəraitdə bərk cisimlər, hətta, bir-birindən 1-2 mm məsafədə yerləşdikdə diffuziya hesabına reaksiyaya girə bilər. Məsələn,  $T = 600^{\circ}C$ -də yüksək vakuum şəraitində ( $P \sim 10^{-6} atm$ ) bir-birindən 1-2 mm aralı yerləşmiş  $CaO$  və  $MeO_3$  oksidlərinin xüsusi buxar təzyiqi hesabına reaksiyaya girməsi məlumdur. Bu üsul ilə  $T = 1100^{\circ}C$  temperaturda olan  $ZnO$  və  $Cr_2O_3$  oksidləri buxar fazada diffuziya hesabına  $ZnCr_2O_4$  birləşməsini əmələ gətirmişdir.

Bərkfazalı sintezi sürətləndirmək, daha doğrusu, hissəciklərin diffuziya sürətini artırmaq üçün daşıyıcılardan istifadə olunur. Daşıyıcının miqdarı əsas kütləyə nisbətən həddən artıq az və bərk faza üzərində buxar təzyiqi, adətən,  $P \geq 10^{-6} atm$ . təşkil edir.

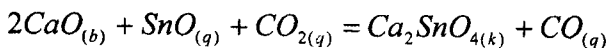
**$Ca_2SnO_4$  sintezi.**  $T = 900^{\circ}C$  temperaturda  $Ca_2SnO_4$  birbaşa sintezi



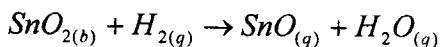
çox yavaş gedir, ancaq mühitə az miqdarda  $CO$  daxil etdikdə reaksiyanın sürəti kəskin artır.



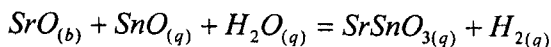
Qaz halında olan  $SnO + CO_2$ ,  $CaO$  olan zonaya diffuziya edib,  $Ca_2SnO_4$  əmələ gətirir.



**$SrSnO_3$  sintezi.**  $T = 900^\circ C$  temperaturda  $SrO$  və  $SnO_2$  oksidlərinin reaksiyaya girmə sürəti çox zəifdir, amma mühitə az miqdarda hidrogen qazı daxil etdikdə reaksiyanın sürəti kəskin artır.



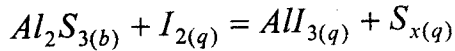
qaz halında olan  $SnO_{(q)} + H_2O_{(q)}$   $SrO$  olan zonaya diffuziya edərək,



reaksiyası üzrə  $SrSnO_3$  birləşməsi alınır.

**$Al_2S_3$  sintezi.** Metal alüminium  $T = 800^\circ C$  temperaturda kükürd ilə çox zəif reaksiyaya girir. Nazik və sıx  $Al_2S_3$  layı alüminium ərintisinin üzərini örtür, diffuziya çətinləşir və reaksiya pis gedir, amma az miqdarda mühitə yod daxil etdikdə  $\Delta T = 100^\circ C$  rejimində yod buxarı  $Al_2S_3$  layını səthdən kənarlaşdırır.





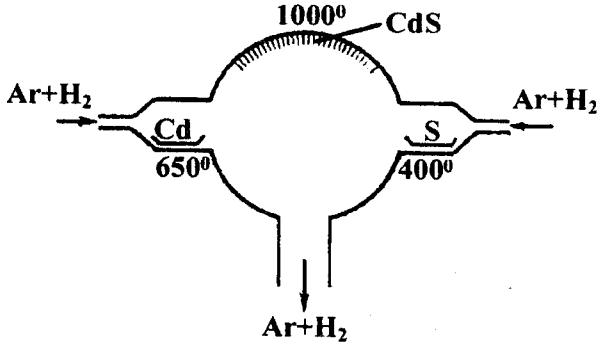
$T = 700^\circ C$  zonada rəngsiz irihəcmli  $Al_2S_3$  monokristalı alınır.

$Cu_3TaSe_4$  **sintezi.** İlkin maddə:  $Cu$ ,  $Ta$  və  $Se$  vakuum şəraitində yodun iştirakı ilə  $T_1 = 750^\circ C$ ,  $T_2 = 800^\circ C$  temperatur rejimində aralıq qaz fazasının əmələ gəlməsi nəticəsində  $Cu_3TaSe_4$  kristalları əmələ gəlmişdir.

Kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya üsulu ilə mürəkkəb tərkibli üçlü, yüksək temperaturda əriyən silisidlərin, karbidlərin, nitridlərin və inkonqruent birləşmələrin sintezi və monokristallarının alınması prosesi aşağı temperaturda və həmdə sürətli getdiyi üçün çox effektiv üsuldür.

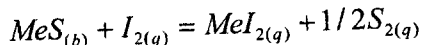
### 11.13. Qaz fazasında iri monokristalların alınması

Sublimasiya üsulu ilə  $T_1 = 1150^\circ C$ ,  $T_2 = 1250^\circ C$  temperatur şəraitində  $H_2S$  qazı və təsirsiz qazlar axınında çəkisi 50 q olan  $CdS$  monokristalı alınmışdır. Eyni zamanda, ölçüsü  $20 \times 2 \text{ mm}^2$  olan  $CdS$  monokristalı kadmiyum və kükdü buxarını  $T = 850^\circ C$  və ya  $T = 1000^\circ C$  temperatur şəraitində üçtemperaturlu sistemdə çökdürməklə alınmışdır (şəkil 11.28).

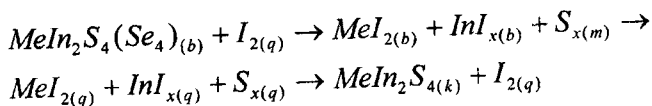


**Şəkil 11.28. Kadmium sulfidin qaz fazada monokristalının alınması üçün sistem.**

Eyni üsul ilə bağlı sistemdə və ya qaz axınında  $CdSe$  iri monokristal alınmışdır.  $CdS$  və  $CdSe$  yüksək buxar təzyiqinə malikdir.  $CdS$  və  $CdSe$  900–1000° C temperaturda güclü sublimasiya edir.  $CdS$  ərimə temperaturunda (1470° C) 20 atmosfer,  $CdSe$  ərimə temperaturunda (1350° C) 16 atmosfer təzyiqinə malikdir. Buxar təzyiqi az olan birləşmələrin :  $ZnS$ ,  $MnS$ ,  $In_2S_3$ ,  $ZnIn_2S_4$ ,  $CdIn_2S_4$ ,  $ZnSe$ ,  $SnS_2$ ,  $CdIn_2Se_4$  və s. daşıyıcıların iştirakı ilə ~1 cm ölçüdə monokristalları alınmışdır. Daşıyıcı kimi 5–6mq/cm<sup>3</sup> hesabı ilə yoddan istifadə olunmuşdur. Proses vakuum şəraitində kvars ampulada  $T_1 = 700° C$ ,  $T_2 = 1000° C$  temperatur rejimində aparılır, qaz halında yod sistemdə ~ 2 atmosfer təzyiq yaradır.



və ya



reaksiya üzrə gedir.

Məlumdur ki, monokristalları adətən ərintilərdən sublimasiya etməklə, hidrotermal üsulu ilə və ya sulu məhlullardan alırlar. Ancaq bəzən bu üsullar yaramır. Məsələn, maddə suda həll olmur, maddə termiki cəhətcə davamsızdır, maddə inkonqruentdir, yəni maddə əriməmiş parçalanır və s. Buna görə də qaz fazada monokristalalma üsulu bir çox cəhətcə üstündür. Bu üsulun bir çatışmayan cəhəti var ki, o da alınan monokristalın həcmcə kiçik olmasıdır. Bununla əlaqədar olaraq qaz fazada iri kristallar alınması sahəsində bir çox cəhdlər olmuşdur. XX əsrin 70-80-ci illərində qazdaşıyıcı reaksiya üsulu ilə Bricman üsulu əsasında üsul təklif olunmuş və müsbət nəticələr əldə edilmişdir. Qaz fazada çoxsaylı kristal mərkəzlərin alınmasını azaltmaq üçün işçi ampulanın uc hissəsi mümkün qədər sivri düzəldilmiş və birbirindən asılı olmayan  $T_1$  zonalı və  $T_2$  zonalı qızdırıcı sistem götürülmüşdür. Sistemin temperaturu şərti  $T_1 > T_2$  və ya  $T_1 < T_2$  seçilmişdir. İşçi ampula şaquli vəziyyətdə 1-2mm/saat sürətlə mexanizm vasitəsilə hərəkət etdirilir. Başqa variantda işçi ampula sakit dayanır, qızdırıcı sistem  $T_1 \rightarrow T_2$  və ya

$T_2 \rightarrow T_1$  istiqamətində minimum  $1 - 2 \text{ mm/saat}$  sürətlə şaquli vəziyyətdə hərəkət edir.

$\beta - \text{InSbSe}_3$  iri monokristalı  $T_1 = 550^\circ \text{C}$ ,  $T_2 = 600^\circ \text{C}$  temperatur şəraitində  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində işçi ampula  $V = 2 \text{ mm/saat}$  sürətlə mexanizm vasitəsilə şaquli hərəkət etdirilmiş və ölçüsü  $\sim 6 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  olan monokristal lövhələr alınmışdır (şəkil 11.17).

$\text{CaS}$  iri monokristalı  $T_1 = 800^\circ \text{C}$ ,  $T_2 = 1000^\circ \text{C}$  temperatur şəraitində  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində işçi ampula  $V = 2 \text{ mm/saat}$  sürətlə mexanizm vasitəsilə vertikal hərəkət etdirilmiş və ölçüsü  $5 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$  monokristalı alınmışdır (şəkil 11.10a).

$\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$   $T_1 = 680^\circ \text{C}$ ,  $T_2 = 720^\circ \text{C}$  temperatur şəraitində  $T_1 \rightarrow T_2$  istiqamətində işçi ampula  $V = 2 \text{ mm/saat}$  sürətlə mexanizm vasitəsilə şaquli hərəkət etdirilmiş və ölçüsü  $5 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$  olan üzləri yaxşı görünən iri monokristal alınmışdır (şəkil 11.9b).

## BƏRK CİSİMLƏRİN TƏSNİFATI

### 12.1. Yarımkəçirici bərk cisimlər

Yarımkəçiricilər, bərk cisimlər kimyasının bölməsi olan silikatlar kimyası, qeyri-üzvi polimerlər kimyası, dielektriklər və s. kimi bərk cisimlər kimyasının bir sahəsidir. Yarımkəçiricilər kimyası bərk cisimlər kimyasının ayrıca bölməsi olaraq çoxlu miqdarda bəsit, binar və mürəkkəbtərkibli xüsusi xassəyə malik kristal maddələri əhatə edir.

Elementar yarımkəçiricilərdən Ge, Si XIX əsrin 50-ci illərində, binar yarımkəçiricilərdən InSb, InAs, GaAs, InP, GaP, ZnS, ZnSe, CdS, GdSe və s. XIX ərin 60-cı illərində tətbiq sahəsi tapmışdır. Hal-hazırda praktiki əhəmiyyəti olan bir çox mürəkkəbtərkibli yarımkəçiricilər məlumdur və onların axtarışı davam edir.

Mürəkkəb yarımkəçiricilərin tərkibinə üç və daha çox element daxil olur. Onları ümumi halda  $A''A_2'''B_4'''$ ,  $A''A_2^VB_4'''$ ,  $A''A_2^VB_3'''$  və s. formada göstərilir ( $A''$  – Ca, Sr, Ba;  $A'''$  – Ga, In;  $A^V$  – As, Sb, Bi;  $B^{VI}$  – S, Se, Te).  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CaSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{InSbSe}_3$  və s. yarımkəçirici materiallar miniatur cihazların, diodların, fotoelementlərin hazırlanmasında, mikroelektronika, lazer texnikasında və s. geniş tətbiq olunur. Sənayedə yüksək təmizliyə malik ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  %) monokristal yarımkəçiricilərə ehtiyac duyulur. Yarımkəçirici

bərk cisimlər başqa sinif bərk cisimlərdən bir neçə spesifik xüsusiyyətlərinə görə kəskin fərqlənir. Məsələn, yarımkeçirici bərk cisimlərdə elektrikkeçiriciliyi temperatur artdıqca artır, xüsusi elektrikkeçiriciliyi metallara nisbətən az, izolyatorlara nisbətən yüksəkdir, termoelektrik hərəkət qüvvəsi (t.e.h.) metallara nisbətən yüksəkdir, qarışığa qarşı həddən artıq həssasdır. Məsələn, əgər 1,5 milyard germanium atomu içərisində 100 atom qarışıq olarsa, onun elektrikkeçiriciliyi 50 dəfə artır və ya qarışıqın miqdarı bir atoma çatdırılarsa, onun keçiriciliyi 50 dəfə azalır.

Yarımkeçirici bərk cisimlər işığa qarşı həssas olur. Məsələn, qaranlıqda selen özünü izolyator kimi apardığı halda işıqlandırıldıqda yüksək keçirici olur. Elementar B, Si, Ge,  $\beta$ -Sn, As, Sb və həmçinin S, Se, Te yarımkeçirici xassə daşıyır. Metalların elektrik keçiriciliyi  $\sigma=10^6-10^4 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , izolyatorlarda  $\sigma<10^{10} \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , yarımkeçiricilərdə isə  $\sigma=10^{-10}-10^3 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$  arasında dəşiyir. Yarımkeçiricilər elektrikkeçiriciliyinə görə metal ilə izolyator arasında yerləşir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu bölgü şərti xarakter daşıyır. Metal ilə yarımkeçirici arasında prinsiplial fərq ondan ibarətdir ki, metallarda temperatur artdıqca onun elektrikkeçiriciliyi azalır, yarımkeçiricilərdə isə əksinə, temperatur artdıqca elektrikkeçiriciliyi artır. Mütləq sıfır temperaturda təmiz yarımkeçirici bərk cisim özünü izolyator kimi aparır, metallardan bəziləri (Ga, In, Sn, Pb və s.) isə ifrat keçirici olur. Termoelektrik effektlər (Tomson effekti, Zeebek effekti və

s.) yarımqeçirici cisimlərdə metallara nisbətən çox yüksək olur.

Metallarda, yarımqeçiricilərdə, izolyatorlarda elektrikkeçiriciliyi zona nəzəriyyəsinə görə izah olunur.

## 12.2. Yarımqeçirici oksidlər və xalkogenidlər

Binar yarımqeçirici bərk cisimlər arasında metalların oksigen, kükürd, selen, tellur ilə əmələ gətirdiyi birləşmələr xüsusi yer tutur. Bir çox oksidlər, hətta aşağı temperaturda  $n$  və  $p$  tip keçiricilik göstərirlər. Məsələn, PbO sarı modifikasiyası otaq temperaturunda  $n$ -tip keçiricidir. Hal-hazırda bir çox oksid yarımqeçiricilər sənayedə geniş tətbiq olunur. Bərk cisimlərin yarımqeçiricilik xassəsi ilk dəfə 1926-cı ildə  $\text{Cu}_2\text{O}$  oksidin elektrikkeçiriciliyini öyrənərkən müşahidə olunmuşdur. Hal-hazırda yarımqeçirici xassəyə malik bir çox oksidlər:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  və s. məlumdur.

Hal-hazırda rubin ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  aşqarı ilə) kvant generatorun əsasını təşkil edir. Oksid yarımqeçiricilər əsas etibarilə monokristal halında tətbiq olunur. Yüksəktemperaturlu oksidlərin monokristalını almaq üçün Verneyl üsulundan istifadə olunur. Bir çox oksidlərin ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ) monokristallarını süblimasiya üsulu ilə alırlar.  $\text{BaO}$ -nun  $10 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}$  ölçüdə monokristal süblimasiya üsulu ilə (40 saatda 1 mm sürətlə) alınmışdır.

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (qırmızı dəmir daşı) xarakterik yarımkeçiricidir. Təmiz  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  spektral təmiz  $\text{Fe}(\text{OH})_3$   $500^\circ\text{C}$  parçalanmaqla alınır. Ərimə temperaturu  $T=1560^\circ\text{C}$ , sıxlığı  $d=5,16$  q/cm<sup>3</sup>, qadağan olunmuş zolağın eni  $\Delta E=1,5-1,6\text{eV}$  təşkil edir. Yüksəkvalentli oksidlərdən  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  oksidləri də yarımkeçirici xassə daşıyır.

**Xalkogenid yarımkeçiricilər.** Xalkogenid yarımkeçiricilər böyük bir sinif birləşmələri əhatə edir. Praktiki olaraq bütün metalların xalkogenidləri yarımkeçiricidir və o cümlədən, ikinci qrup elementlərin ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ) xalkogenidləri tipik yarımkeçirici hesab olunurlar. Onlar ümumi halda  $A^{II}B^{VI}$  formasında ( $A^{II}$  – $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ;  $B^{VI}$ – $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ) yazılır. Onlar kimyada çoxdandır ki, kristallofosfor adı ilə işlədilir. Onların optiki və elektrofiziki xassələri intensiv tədqiq olunur.  $A^{II}B^{VI}$  tip birləşmələr əsas etibarilə sfalerit və vürtsit quruluşda kristallaşırlar. Kristallokimya baxımından sfalerit quruluş asanlıqla vürtsit quruluşə keçir. Bütün birləşmələr üçün sfalerit quruluş aşağıtemperaturlu modifikasiyalar üçün, vürtsit quruluş isə yuxarıtemperaturlu modifikasiyalar üçün xarakterikdir.

Həm sfalerit, həm də vürstit quruluş tipdə hər bir atom 4 başqa atomla əhatə olunur və ona görə də  $A^{II}$  və  $B^{VI}$  atomları dördvalentlik göstərir.

III qrup elementlərin xalkogenidlərinin ümumi formulası  $A_2^{III}B_3^{VI}$  ( $A^{III}$  – $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Te}$ ;  $B^{VI}$ – $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ) kimi göstərilir.



$A_2^{III} B_3^{VI}$  tip yarımkəçiricilər adlanırlar.  $A_2^{III} B_3^{VI}$  –qrup birləşmələrdə olan defekt onların alınma üsulundan asılı deyil.  $A_2^{III} B_3^{VI}$  qrup yarımkəçiricilər kristal quruluşu cəhətcə defekt quruluşa malikdir. Bunların çoxu sfalerit və ya vürtsit quruluşda  $A^{III}$  atomunun 1/3 boşdur.  $A^{III}$  atomları elementar qəfəsdə onlara aid olan yerin 2/3 tutur. Nəticədə kristal qəfəsin düyünlərinin 1/3 boş qalır.  $A^{III} B^{VI}$  tip birləşmələri  $A_2^{III} B_3^{VI}$  ilə müqayisə etdikdə (InSe ilə In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) aydın olur ki,  $A_2^{III} B_3^{VI}$  birləşməsində  $A$  atomunun 1/3 çatışmır. Bu boşluq və onların qatılığı kristallokimyəvi üsulla təyin olunur və stexiometrik vakansiya adlanır. Birləşmənin formulası  $A_2^{III} \square B_3^{VI}$  kimi yazılır.  $\square$  –stexiometrik vakansiyanı göstərir.  $A_2^{III} B_3^{VI}$  birləşməsində stexiometrik vakansiyanın qatılığı  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  həcmində olur. Stexiometrik vakansiya kristal qəfəsin dövrülüyünü pozur, kristalın potensial sahəsini təhrif edir. Aşqar əlavə etdikdə onun effekti olmur, aşqar həmin vakansiyaları tutur və aşqarın effekti görünür.

Germanium, qalay və qurğuşunun xalkogenidləri ümumi halda  $A^{IV} B^{VI}$  formasında ( $A^{IV}$  –Ge, Sn, Pb;  $B^{VI}$  –S, Se, Te) yazılır. Formal olaraq onlar  $A^{II} B^{VI}$  tip xalkogenidlərə oxşayır. Bunların hər ikisinin oksidləşmə dərəcəsi +2-dir.  $A^{IV} B^{VI}$  tip xalkogenidlər çox maraqlı düzləndirici və fotoelektrik xassəyə malikdir. Germanium yarımqrupu mono-xalkogenidləri iki tipə bölünür: yüksək temperaturda əriyən (GeTe, PbS, PbSe və SnTe) və NaCl kristal tipində kris-

tallaşanlar, ikinci tip xalkogenidlər nisbətən aşağı temperaturda əriyənlər (GeS, GeSe, SnS) və SnSe ortorombik ti-pində kristallaşanlar. Bu tiplərin quruluşları arasında prin-sipial fərq yoxdur. Mahiyyətcə, ortorombik quruluş defor-masiya olunmuş NaCl quruluşu deməkdir.

As, Sb və Bi üç və beşvalentlik göstərdiyi üçün onların xalkogenidləri  $A_2^V B_3^{VI}$  və ya  $A_2^V B_5^{VI}$  formada göstərilir. Mə-sələn,  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $Bi_2Se_3$  və  $As_2S_5$ ,  $As_2Se_5$ ,  $Sb_2S_5$ ,  $Sb_2Se_5$ ,  $Bi_2S_5$ ,  $Bi_2Se_5$  və s. Bu tip birləşmələr-dən  $A_2^V B_3^{VI}$  kimyəvi, fiziki və yarımkəçirici kimi daha ma-raqlıdır və onların ərimə temperaturu  $A_2^V B_5^{VI}$  tip birləşmələ-rin ərimə temperaturundan yüksək olur. Bunlardan  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$  monoklinik,  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$ ,  $Bi_2S_3$  rombik,  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$  isə rombik quruluşda kristallaşırlar. Bu üç tip birləşmələrin hamısı laylı, zəncirvari formada olurlar. Laylarda rabitə kovalent rabitədir, laylararası rabi-tə isə Van-der-Vaals rabitəsidir. Buna görə də  $A_2^V B_3^{VI}$  tip birləşmələr çox aşağı temperaturda əriyirlər.

$As_2S_3$  və  $As_2Se_3$  ərintisi soyudulduqda şüşə formasın-da kristallaşırlar.  $As_2Te_3$  birləşməsi isə şüşə əmələ gətirmir.  $As_2S_3$  güclü fotokeçiricidir.

$Sb_2S_3$  yüksək fətohəssas materialdır, televizor texnika-sında tətbiq olunur.  $Sb_2Se_3$ ,  $Sb_2Te_3$  birləşmələri də yarımkə-çirici materiallardır.

Bütün  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A_2^{III}B_3^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A_2^V B_3^{VI}$  tip xalkogenidləri vakuüm şəraitində lazımi miqdarda komponentləri kvars ampulada əritməklə alırlar.

Sintez edərkən çox vaxt ampula çatlayır və ona görə də, sintezi vakuüm şəraitində ikiqat kvars ampulada yavaş-yavaş qızdırmaqla aparırlar. Bu tip xalkogenidlərin monokristal ərintidən və ya qaz fazasında alınır.  $A^{IV}B^{VI}$  tip xalkogenidləri nisbətən aşağı temperaturda əridikləri üçün onların iri monokristal Bricman və ya Çoxralski üsulu ilə alınır.

Yüksək temperaturda əriyən sülfidlərin, məsələn, ZnS ( $T_{\text{ərim}}=1900^\circ\text{C}$ ) monokristalın qaz fazasında, CdS monokristalını kadmiumun buxarı ilə  $\text{H}_2\text{S}$  qazının təsirindən CdSe və CdTe monokristallarını, həmçinin kadmium buxarı ilə  $\text{H}_2\text{Se}$  və  $\text{H}_2\text{Te}$  təsirdən alınır.

Yüksəktemperaturlu xalkogenidlərin ( $\text{CaS}$ ,  $T_{\text{ərim}}=2600^\circ\text{C}$ ;  $\text{CaSe}$ ,  $T_{\text{ərim}}=1500^\circ\text{C}$ ;  $\text{SrS}$ ,  $T_{\text{ərim}} > 2000^\circ\text{C}$ ;  $\text{BaS}$ ,  $T_{\text{ərim}} > 2000^\circ\text{C}$ ) kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya üsulu ilə, yodun və bromun iştirakı ilə alınmışdır.

### 12.3. Dielektriklər

Dielektriklər ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ , ..., almaz və s.) cərəyan keçirməyən materiallardır. Dielektriklərdən kondensatorların və cərəyan izolyatorların hazırlanmasında istifadə olunur.

*[Kondensator iki və daha çox qiymətçə eyni, müxtəlif yüklü naqillərdən ibarət sistemdir. Əgər keçirici paralel löv-*

*hələrdən ibarətdirsə, belə kondensatorlar müstəvi kondensatorlar adlanır. Onların elektrik sahəsi praktiki olaraq iki lövhə arasında cəmləşir. Müstəvi kondensatorun tutumu*

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}$$

*düsturu ilə hesablanır.  $S$  – lövhənin birinin sahəsi (dielektrikin qalınlığı),  $d$  – lövhələrarası məsafə;  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon$  – dielektrikin keçiriciliyi, dielektrik keçiriciliyi dielektrikin materialından asılıdır.*

*Dielektrik sabiti hava üçün  $\epsilon=1$ , başqa ion birləşmələri üçün dielektrik sabiti  $\epsilon \sim 5 \div 10$ ,  $BaTiO_3$  tip seqnetoelektrik üçün  $\epsilon=10^3 \div 10^4$  bərabərdir.]*

Praktiki olaraq dielektriklər aşağıdakı keyfiyyətə malik olmalıdır:

1. Yüksək dielektrik davamlılığa malik olmalı, yük elektrik gərginliyin təsirinə dözməli və keçirici hala keçməməlidir.

2. Enerji itkisi olamamalıdır, çünki dəyişən cərəyan istilik şəklində itkiyə məruz qalır.

Dielektriklərdə ionların və elektronların yerdəyişməsi böyük məsafəni əhatə etmir. Dielektriklərdə xarici elektrik sahəsi sönən kimi polyarlaşma aradan götürülür və sıfır olur.

## 12.4. Seqnetoelektriklər

Seqnetoelektriklər adi dielektriklərdən iki əsas xassəsinə görə fərqlənir:

1. Seqnetoelektriklər dielektriklərə nisbətən ( $\epsilon \sim 5 \div 10$ ) yüksək dielektrik keçiriciliyinə ( $\epsilon \sim 10^3 \div 10^4$ ) malikdir.

2. Seqnetoelektriklər xarici elektrik sahəsi söndürüldəndən sonra, onlarda müəyyən qədər elektrik sahəsi və polyarlaşma qalır.

Seqnetoelektriklərdə dielektriklərin əksinə olaraq xarici sahənin gərginliyi artdıqca polyarlaşma da artır və xarici elektrik sahəsi söndürüldükdə onun polyarlaşması sifirə düşür, müəyyən vaxt özünün polyarlığını saxlayır. Seqnetoelektriklərin hissəcikləri bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olaraq xarici elektrik sahəsinin yaratdığı sahədən on min dəfədən artıq elektrik sahəsi yaradır. Buna öz-özünə və ya spontan polyarlaşma deyilir. Seqnetoelektrik adı seqnet duzundan ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) götürülmüşdür. Seqnet duzunun elektrik xassəsini İ.V.Kurçatov öyrənərkən seqnet duzunun xüsusi xassəyə malik olmasını müəyyən etmişdir. Seqnetoelektriklər Küri temperaturuna malikdirlər, yəni o temperaturdan yuxarıda istilik hərəkəti spontan polyarlaşmanı dağdır.

Sonra məlum olmuşdur ki,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  duzları da seqnetoelektrik xassə daşıyır. Bu birləşmələrin quruluşu çox mürəkkəbdir və eyni zamanda Küri temperaturu  $100^\circ\text{C}$  aşağı olduğu üçün onların tətbiqi məhduddur. Seqnetoelektriklərin tətbiqi B.M.Vulun (1944) işlərindən sonra başlamışdır.

B.M.Vul müəyyən etmişdir ki,  $BaTiO_3$  Küri temperaturu  $1250^{\circ}C$  –dir. Bu işə böyük nailiyyət hesab olunurdu.

Hal-hazırda yüksək temperaturlu seqnetoelektriklərin sayı artmışdır (cədvəl 12.1).

Cədvəl 12.1

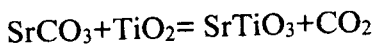
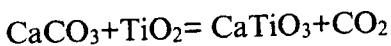
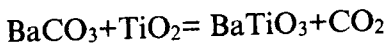
Bəzi seqnetoelektriklər və onların Küri parçalanma temperaturu

Seqnetoelektriklərin adı	Kimyəvi formulu	Küri temperaturu
Kalium tantal	$KTaO_3$	-260
Kadmium titanat	$CdTiO_3$	-210
Kadmium pironiobat	$Cd_2Nb_2O_7$	-90
Stronsium pirotantalat	$Sr_2Ta_2O_7$	-90
Qurğuşun-maqnezium niobat	$Pb_3MgNbO_9$	-12
Qurğuşun skandium tantalat	$Pb_2ScTaO_6$	26
Qurğuşun skandium niobat	$Pb_2ScNbO_6$	90
Qurğuşun-ferrum niobat	$Pb_2FeNbO_6$	110
Barium titanat	$BaTiO_3$	125
Qurğuşun metatantalat	$PbTa_2O_3$	260
Kalium niobat	$KNbO_3$	435
Litium tantalat	$LiTaO_3$	<450
Litium niobat	$LiNbO_3$	1210

Qurğuşun titanat	PbTiO <sub>3</sub>	500
Qurğuşun metaniobat	PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	570
Kalium dihidrofosfat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-150
Seqnet duzu	K·NaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-18÷+24

Seqnetoelektrik nümunələr və əşyalar adi keramika texnologiyası üzrə hazırlanır. Seqnetoelektrik məmulatlar, keramika və BaTiO<sub>3</sub> əsasında hazırlanır.

BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> bərk məhlulları əsasında alınmış materiallar texnikada geniş tətbiq olunur. Seqnetoelektrik keramikası, adətən, aşağıdakı reaksiya üzrə sintez edirlər:



[Azot mühitində BaTiO<sub>3</sub> ərimə temperaturuna (>1600°C) kimi qızdırıb, sonra yavaş-yavaş soyudurlar. Soyuma zamanı BaTiO<sub>3</sub> monokristal halında kristallaşır. 1300°C temperatura çatanda azotu oksigenlə əvəz edirlər. Bu üsulla bir neçə santimetr ölçüdə monokristal alınır. İkinci üsulla monokristalın alınması aşağı temperaturda aparılır. Toz halına salınmış BaCl<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub> və TiO<sub>2</sub> korund tiqeldə 1150-1300°C kimi qızdırılır. 960°C BaCl<sub>2</sub> əriyir, BaCO<sub>3</sub> və TiO<sub>2</sub> ilə reaksiyaya girir. Sonra ərinti soyudulur. Soyuma zamanı həllolma azalır və monokristal əmələ gəlir.

Üçüncü üsulda  $BaTiO_3$  və  $KF$  toz halında bağlı platin qabda  $1200^\circ C$  kimi qızdırılır. Sonra ərinti yavaş-yavaş  $850^\circ C$  kimi soyudularaq maye hissəsi süzülür. Monokristal isə platin qabda qalır.

Yüksək dielektrik keçiriciliyə malik  $BaTiO_3$  monokristallı kiçik ölçülü kondensatorların hazırlanmasında istifadə olunur.

Seqnetoelektriklər Küri temperaturundan aşağıda spontan polyarlaşan keçiricilərdir. Praktiki olaraq seqnetoelektriklər aşağıdakı kimi hazırlanır. Müəyyən nisbətə götürülmüş ilkin materiallar xüsusi dəyirməyə üyüdülmür, ələnilir, sonra xüsusi polad pres formada sıxılır və  $1250-1300^\circ C$  temperaturda homogenləşdirilir.

Homogenləşmədən sonra nümunə əzilir, mum ilə qarışdırıb istənilən formada preslənilir və axırncı dəfə  $1450^\circ C$  homogenləşdirilir.

Seqnetoelektriklərdən hazırlanmış məmulata elektrodlar birləşdirilir.  $AgCO_3$ , konifol və skipidardan ibarət pasta ilə kontaktların üzəri örtülür və  $700-800^\circ C$  közərdilir.]

Monokristal seqnetoelektriklər hesablayıcı maşınlarda istifadə olunduğu üçün, onların monokristal halda alınması daha çox maraq kəsb edir.

Seqnetoelektriklər bir çox texniki sahədə geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Kondensatorlarda işlədilən dielektriklərin dielektrik keçiriciliyi ( $\epsilon$ )  $5-10$  arasında dəyişdiyi halda, seqnetoelektriklərdə  $\epsilon \sim 10^3-10^4$  arasında dəyişdiyi üçün seqnetoelektriklər əsasında düzəldilmiş kondensatorların həcmi



balaca, tutumu isə böyük olur. Bunun isə radiotexnika sahəsində böyük əhəmiyyəti var. Kondensatorlar balaca bir həcmdə həddən artıq elektrik enerjisi ehtiyatı yaradır. Seqnetoelektriklərdən istilik enerjisini elektrik enerjisinə çevirməkdə geniş istifadə olunur. İstilik enerjisini elektrik enerjisinə çevirmək üçün bir qurğudan 1000 volt elektrik enerjisi almaq mümkün olduğu halda, ardıcıl qoşulmuş qurğudan elektrik enerjisini 1 000 000 volta çatdırmaq olur. Yerin süni peykində yerləşən balaca həcmli seqnetoelektrik generator peykin mürəkkəb qurğusunu elektrik enerjisi ilə təmin edir.

### 12.5. Lüminoforlar

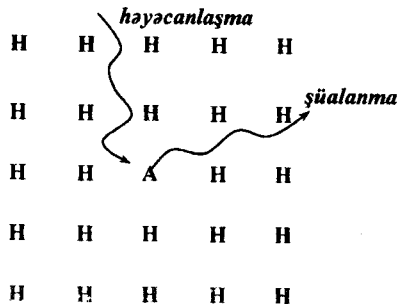
Bərk cisimlərin enerji udub, sonra həmin enerjini işıq formasında şüalandırmasına ümumi ad olaraq lüminessensiya deyilir.

*[XVII əsrin əvvəllərində alkimya ilə məşğul olan boloniyalı çəkməçi Vinçençio Kasçiarola şəhərin ətrafında bir mineral tapmış və qızıl almaq məqsədilə o mineralı közərtmişdir. Çəkməçi qızıl ala bilməmişdir, ancaq görmüşdür ki, közərdilmiş daş qaranlıqda özündən işıq şüalandırır. Bu kəşfindən xeyli keçəndən sonra fiziklər müşahidə etmişlər ki, bir çox maddələr özündən «soyuq» işıq şüalandırır. Bu hadisəni «lüminessensiya» adlandırmışlar. Latınca «lümen»—ışıq deməkdir.]*

Şüalanmanı yaradan mənbələrə görə lüminessensiya hadisəsi müxtəlif cür adlandırılır. Əgər, lüminessensiya işıq fotonları hesabına yaranırsa, ona fotolüminessensiya deyir.

lır. Şüalanma elektrik enerjının təsiri ilə baş verirsə, elektrolüminessensiya deyilir. Əgər işıqlanma katod şüalarının təsiri ilə baş verirsə, katodlüminessensiya deyilir və s. Bundan əlavə fotolüminessensiya iki yerə bölünür: flüoressensiya və fosforessensiya.

Flüoressensiyada işıq şüalandırma, enerji mənbəyi (fotonlar seli, elektrik enerjisi, katod şüaları) kəsilən kimi lüminessensiya prosesi də dayanır ( $\leq 10^{-8}$  saniyə). Məsələn,  $\text{CaF}_2$ , neft, bir sıra yağlar və s. fosforosensiyada işıq şüalandırma, enerji mənbəyi kəsiləndən sonra da (saniyə, dəqiqə, hətta, saat) davam edir. Bundan əlavə lüminoforlar iki əsas sinfə bölünür: kristalquruluşlu (kristallofosfor) lüminoforlar və üzvi birləşmələrdən əmələ gələn lüminoforlar. Üzvi birləşmələrdən olan lüminoforlarda işıq şüalandırma molekulun xassəsindən asılıdır. Kristallofosforların ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{CdSiO}_3$ ) işıq şüalandırması üçün kristal qəfəsə kənar aşqar ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ce}$ ) əlavə olunur. Bu aşqarlar aktivator adlanırlar. Aktivatorların təsir mexanizmi sxematik olaraq şəkil 12.1-də verilmişdir.



***Şəkil 12.1. Lüminessensiyanın əmələgəlmə mexanizmi:  
(Əsası H-dan ibarət olan kristalın tərkibinə aktivator (A)  
vurulmuşdur).***

Texnikada əsasən kristallofosforlardan istifadə olunur. Lüminoforların kristal qəfəsinə uyğun aktivator əlavə etməklə şüalanmanın spektral tərkibini dəyişmək olur. Bundan əlavə aktivator işıqlanmanın vaxtını da uzadır. Məsələn, ZnS-ə Cu, Mn, Sn, Ce aşqarlar vurmaqla şüalanmanın vaxtını artırmaq olur və ya həmin ZnS-ə Ag, Ni, Co, Cd aşqarı qatmaqla flüoresent lüminofor alınır, yəni enerji mənbəyi kəsilən kimi lüminoforun işıq şüalandırması dayanır. Ümumi halda lüminoforun şüalandırdığı işıq enerjisi udduğu işıq enerjisindən az olur. Əgər udulan işıq enerjisini  $L_0$  və buraxılan işıq enerjisini  $L$  ilə göstərsək, faydalı iş əmsalı  $\eta = L/L_0$ . Faydalı iş əmsalı həmişə vahiddən kiçik olur.  $\eta$  - müxtəlif lüminofor üçün müxtəlif qiymətlər alır. Yarımqeçirici (CaS, SrS, BaS) lüminoforların faydalı iş əmsalı yüksəkdir, onlar nə qədər işıq şüası udursa, onun çoxunu şüalandırır. Onlarda faydalı iş əmsalı vahidə yaxındır: məsələn, Bi aktivatoru ilə CaS faydalı iş əmsalı  $\eta = 0,97$  bərabərdir.

Lüminessensiya müəyyən vaxta qədər davam edir və sonra dayanır. Lüminofor birləşmənin tərkibinə aktivator kimi radioaktiv maddə qatılırsa, onun işıq şüalandırması on illərlə davam edir.

Ən çox yayılmış və tətbiq sahəsi tapmış lüminoforlar:

Sulfidlərdən ZnS, CdS, CaS, SrS, MgS, BaS;

Oksidlərdən CaO, SrO, MgO, BaO;

Volframatlardan  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$ ;

Silikatlardan  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SdSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$  və s.

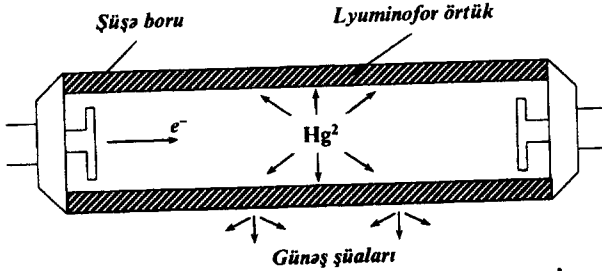
Lüminoforlar təmiz materiallardan hazırlanmalıdır. Lazımi xassəyə malik lüminoforlar məlum texnologiya üzrə hazırlanır və lüminoforlar işıqlandırılanda işıq enerjisini özündə toplayır, amma işığı şüalandırmır. Bu lüminoforlara infraqırmızı şüalarla təsir etdikcə, aktivatorun udduğu enerji ayrılır, elektron keçirici zonaya keçir və nəticədə lüminofor işıq verir (şəkil 12.1). Bu lüminoforlar praktiki əhəmiyyət daşıyır. Belə ki, ehtiyatda olan enerjiddən istənilən vaxt istifadə olunur. Lazım olanda həmin infraqırmızı şüalar vasitəsilə lüminofor «soyudulur». Lüminoforlar «sönəndən» sonra işıq enerjisi istilik enerjisinə çevrilir.

## 12.6. Lüminessent lampə

Bütün işıqverən mənbələr, o cümlədən, elektrik lampaları iqtisadi cəhətdən əlverişli deyil, çünki buraxılan işığın 90% infraqırmızı şüalardan ibarətdir. Bundan əlavə elektrik lampalarının verdiyi işığın spektral tərkibi Günəş işığının spektral tərkibindən fərqlənir.

Lüminessent lampalar istənilən spektral tərkibdə işıq verə bilir və iqtisadi cəhətdən çox əlverişlidir. Lüminessent lampə hər iki tərəfdən spiral formada volfram elektrodu olan silindrik şüşə borudan ibarətdir. Şüşə borunun daxili

divarları nazik lüminofor maddə ilə örtülür. Lampanın havası tam sorulur və oraya az miqdarda (4 mm.civə sütunu) civə buxarı və arqon qazı doldurulur (şəkil 12.2).



Şəkil 12.2. Lüminessent lampanın sxemi.

Lampa enerji mənbəyinə qoşulduqda volfram spirali közərir və elektron seli buraxır. Elektron seli öz yolunda civə buxarının molekulunu həyəcanlandırır. Həyəcanlaşmış civə buxarı özündən ultrabənövşəyi şüa buraxır və eyni zamanda, volfram spirali enerji mənbəyindən avtomatik ayrılır. Civə atomunun buraxdığı UB şüalar düşür lüminoforun üzərinə və lüminofor kifayət qədər bərabər səviyyədə, lazımı spektral tərkibə malik işıq şüalandırır. Lüminessent lampalarda tətbiq olunan lüminofor maddələrin bir neçəsi cədvəl 12.2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 12.2

Lüminessent lampalarda tətbiq olunan lüminoforlar

Lüminofor	Aktivator	Rəng
Villemit $Zn_2SiO_4$	$Mn^{2+}$	Yaşıl

$Y_2O_3$	$Eu^{3+}$	Qırmızı
Diopsit $CaMg(SiO_3)_2$	Ti	Göy
Vollastonit $CaSiO_3$	Pb, Mn	Narıncı-sarı
$(Sr, Zn)_3(PO_4)_2$	Sn	Narıncı
Florapatit $Ca_5(PO_3)_2(F, Cl)$	Sb, Mn	Ağ

Lüminofor maddələrin tətbiqi çox genişdir. Analitik kimyada maddələrin analizində lüminessent analiz üsulundan geniş istifadə olunur. Lüminessent analiz üsulu kimyəvi və spektral analiz üsulundan bir neçə dəfə həssasdır. Məsələn, lüminessent analiz üsulu  $1 \text{ cm}^3$  suda həll olmuş  $10^{-3}$  q flüoressent maddəni təyin etməyə imkan verir.

Lüminessent analiz üsulu ilə qida məhsullarında vitaminin miqdarını, bir un növünü başqa un növündən ayırmaq, meyvələrin, ətin, balığın, yumurtanın və s. xarabalma dərəcəsini təyin etməyə imkan verir. Lüminessent analiz biologiyada, mikrobiologiyada, tibbdə bir neçə xəstəliklərin diaqnozunun qoyulmasında tətbiq olunur.

Tibbdə xəstələri müayinə edərkən flüoressent ekranlardan sınıqları, çatları, insan bədənində olan kənar əşyaların aşkar edilməsində və s. istifadə olunur. Elektron ossiloqraflar, lüminessent mikroskoplarda, televizor trubkalarında, radiolokatorların ekranlarında istifadə olunur.

### 12.7. Ferritlər

Maqnetizm – çoxdan məlum olan təbii hadisədir. Bu təbiətdə maqnetitin ( $Fe_3O_4$ ) olması ilə əlaqədardır. Maqnetit

maqnit xassəsinə malikdir. Maqnetizmin öyrənilməsi elmi və praktiki cəhətdən əhəmiyyətlidir. Maqnetitin dəmiri cəzb etməsi insanların diqqətini çoxdan özünə cəlb etmişdir. Maqnetit ilk maqnit maddə olsa da, XX əsrin əvvəllərinə kimi heç bir tətbiq sahəsi tapmamışdır.  $Fe_3O_4$  maqnit xassəsinin zəifliyi onun tətbiqini yubatmışdır, ancaq onun tədqiqi bir çox effektiv maqnit maddələrin kəşfinə gətirib çıxarmışdır.

Ferritlərin kimyası 1909-cu ildən başlasa da, ferritlərin fiziki-kimyası və termodinamikası axır vaxtlara qədər pis öyrənilmişdir. XX əsrin əvvəllərində dəmir ərintiləri əsasında güclü ferromaqnitlər sintez olunmuşdur. Hal-hazırda, müasir elektrotexnikanı maqnitsiz təsəvvür etmək mümkün deyil.

Maqnit xassə daşıyan qeyri-üzvi bərk cisimlərə paramaqnit maddələr deyirlər, maqnit xassə daşımayan maddələrə isə diamaqnit maddələr deyilir. Maddələrin əksəriyyəti diamaqnit xassə daşıyır. Maddələrin diamaqnit və paramaqnit xassə daşması metal kationda cütləmiş valent elektronların olması ilə əlaqədardır. Ona görə də, maqnit xassəsi tək elektronu olan keçid metalların və lantanoidlərin birləşmələrinə xasdır, çünki onların çoxunun  $d$  və  $f$ -orbitalında tək elektron var. Təkelektronlu maddələr maqnit xassəsinə malikdir və o maddələr paramaqnit maddələr adlanır.

Dəmirin bir çox ərintiləri yüksək maqnit xassəsi daşıyır. Hal-hazırda, metallik maqnitlərin tətbiq sahəsi çox genişdir. Aşağıtezlikli metallik maqnit materiallar güclü maqnit xassəsi göstərir və başqa maqnit materialların – yarımke-

çirici maqnit materialların, dielektrik maqnit materialların, ferritlərin inkişafını dayandırmışdır. Metallik maqnetikləri yüksək tezlikli texnikada tətbiq etmək olmur, çünki çoxlu güc itkisi olur. Dəmir (III) oksidi əsasında sintez olunmuş maqnit materialların ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) – ferritlərin yüksək omik müqavimətə ( $\rho=10^2\text{-}10^6$  om·cm) və yüksək dielektrik keçiriciliyinə ( $\epsilon=10^6$ ) malik olduğu üçün cərəyan itkisi sıfıra bərabər olur. Bu tip materiallarda, demək olar ki, bütün spinlər paralel düzülmüş olur. Elə hal olur ki, tək elektronların spinləri antiparalel yerləşir, belə olan halda maddənin maqnit momenti sıfıra bərabər olur. Bu tip maddələr antiferromaqnetiklər adlanır.

Ferritlərin əsas fiziki xassəsi və kristalloqrafik quruluşu öyrənilmişdir. Ferritlərin kristal quruluşu çox mürəkkəbdir. Ferritlərin kimyası və termodinamikası hələlilik kifayət qədər öyrənilməyib. Ferritlər əsasən şpinel quruluşuna malikdir.

Şpinellər  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  və ya  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ ) formasında göstərilir. Şpinelin elementar qəfəsi 8 struktur vahidindən ibarətdir  $8\text{MgO}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$  və ya  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Elementar qəfəsdə 8 Mg atomu, 16 Al atomu və 32 oksigen atomu yerləşir: oksigen ionu kub formasında qablaşır. Normal şpinelin elementar özəyi 32 oksigen ionundan ibarətdir. Anionların ölçüsü kationların ölçüsünə nisbətən böyük olduğu üçün, anionlar sıx qablaşır, kationlar aralıq boşluqda yerləşir.

Beləliklə, 32 oksigen ionu kubik elementar qəfəs əmələ gətirir. Elementar qəfəsdə 8 tetraedrik, 32 oktaedrik boşluq



varanır.  $Mg^{2+}$  ionu tetraedr boşluğu,  $Al^{3+}$  ionu isə oktaedr boşluğu tutur.

Şpinel quruluşda kristallaşan bir çox ferromaqnitlər məlumdur:  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $PbFe_2O_4$ ,  $CaFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  və s. Ümumi halda ferromaqnit şpinel  $MeFe_2O_4$  ( $Me=Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) formada yazılır. Ferromaqnitlər ion birləşmələrdir. İon birləşmələrin kristal quruluşu anionların sıx qablaşması prinsipinə əsaslanıb. Şpinel ferritlərdə elementar qəfəs 8  $MeFe_2O_4$  vahidindən ibarətdir. Beləliklə, 32  $O^{2-}$  ionu kubik elementar özək əmələ gətirir. Elementar özəkdə 8 tetraedrik və 32 oktaedrik boşluq başqa üçvalentli  $Me^{3+}$  ionu ilə tutulur.

Ferromaqnitlər yüksək maqnit ( $\mu=10^3$ ), dielektrik ( $\epsilon=10^6$ ) keçiriciliyinə və omik müqavimətə ( $\rho=10^2-10^6\text{om}\cdot\text{cm}$ ) malikdir. Ferromaqnitlər yüksək omik müqavimətə malik olduğu üçün yüksək meqa herstdə cərəyan itkisi olmur.

Adi və yüksək tezlikdə işləyən daimi və dəyişən maqnit almaq üçün xüsusi ferritlər alınmışdır. Daimi maqnit almaq üçün  $BaO\cdot 6Fe_3O_4$  bərk məhluldan istifadə olunur. Radio-tezlikli aparaturada nikel-sink ( $NiO\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$ ) ferritlərdən istifadə olunur. Tərkibində 30%  $NiFe_2O_4$  və 70%  $ZnFe_2O_4$  olan ərinti yüksək maqnit keçiriciliyinə malikdir. Ferritlərin tərkibi oksidlər formasında göstərilir. Məsələn,  $NiO\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$ ;  $MnO\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$ ;  $MgO\cdot MnO\cdot Fe_2O_3$ ;  $BaO\cdot Fe_2O_3$  və s.

*[Ferritləri hazırlamaq üçün bərkfazlı sintezdən istifadə olunur. Bunun üçün toz halında olan, lazımı nisbətlə götürül-*

*müş oksidlər preslənib qızdırılır.<sup>1</sup> Hazırlanmış oksid qarışığı isladılır. Saniyədə 60 dəfə fırlanan dəyirməndə 24 saat müddətində üyüdülmür. Üyüdülmə prosesi qurtarılandıqdan sonra kütlə termostatda 120-150°C temperaturda tam qurudulur. Qurudulmuş toz 1 cm<sup>2</sup>-də 400 deşiyi olan ələkdən keçirilir. Toz hissəcikləri arasında əlaqə yaratmaq üçün toza 5-8% narın hala salınmış parafin əlavə edib, yaxşı qarışdırılıb, 15-20 dəqiqə ərzində 110-120°C qızdırılır. Bundan sonra toz yenə də qarışdırılıb həmin ələkdən keçirilir. Sonra toz xüsusi pres formaya tokülərək 2,5-3 kq/cm<sup>2</sup> təzyiqlə preslənir. Presləmə prosesi yavaş-yavaş olmalıdır. Preslənmiş formanın tərkibində olan parafini çıxarmaq üçün nümunə Mufel sobada şamot plitənin üzərinə yerləşdirilərək üzərinə Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu töküüb, parafini yandırmaq üçün temperaturu 300-350°C çatdırırlar. 6 saat müddətində həmin temperaturda saxlayıb, sonra sobanın temperaturunu 1300°C çatdırıb sonra yavaş-yavaş soyudulur.]*

Ferritlərin xüsusi müqaviməti dəmirin xüsusi müqavimətindən 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> dəfə yüksək olduğu üçün və yüksək maqnit xassəsi daşdığı üçün yüksək və ultrayüksək tezlikdə işləyən cihazlarda geniş tətbiq olunur.

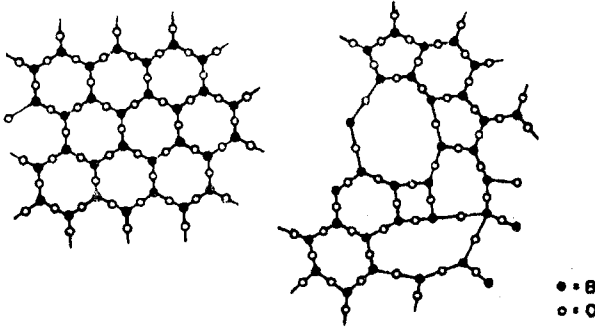
Ferromaqnetiklər elektron-hesablayıcı maşınlarda, məişət soyuducularında, paltaryuyan maşınlarda, avtomobillərdə və s. sahələrdə tətbiq olunur.

## 12.8. Şüşə

<sup>1</sup> Rus dilində «спекание» deyilir, Azərbaycan dilində «bişirmək» sözüə uyğun gəlir.

Şüşə insanların ən qədim istifadə etdiyi materialdır. Şüşələrin elmi cəhətdən öyrənilməsi XIX əsrin əvvəllərindən başlamışdır. Hal-hazırda, şüşələrin tədqiqi müstəqil bir sahədir və çox intensiv öyrənilir.

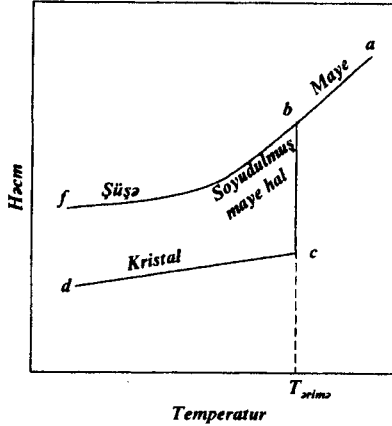
Silikatların qarışığını və ya silikatların  $\text{SiO}_2$  ilə qarışığını əritdikdə şəffaf kütlə alınır ki, buna şüşə deyirlər. Şüşələrdə kation və anionlar mayelərdə olduğu kimi sistemsizdir (şəkil 12.3).



**Şəkil 12.3. Bor üç-oksidiinin ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) kristal və şüşə forması.**

Kristal bərk cisimlərdən fərqli olaraq şüşələrin ərimə və donma temperaturu olmur (şəkil 12.4). Şüşələr hissəciklərin nizamsız düzülüşünə görə mayelərə, bərkliyinə görə bərk cisimlərə oxşayır. Şüşələr mayelərlə bərk cisimlərin arasında orta yer tutur. Şüşələr tədricən yumşalır, kristal maddələrdən fərqli olaraq sıxlığı, istilik tutumu dəyişmir, gizli kristal-

laşma istiliyinə malik deyil. Şüşə həmişə metastabil vəziyyətdə olur və kristal hala özbaşına keçə bilmir.



**Şəkil 12.4. Kristal, məye və şüşə halında həcm temperaturdan asılılığı.**

Şüşələr amorf kütlədir, onların kristal quruluşu olmur. Şüşə soyudulduqda onun özlülüyü sürətlə artır, məye kristallaşmağa imkan tapmır.

Kristal maddələr soyudulduqda onun hissəcikləri (atom, molekul) nizamlı düzülür və böyük bir sahəni əhatə edir. Monokristallarda hissəciklərin nizamlı düzülüşü bütün həcm boyunca böyük bir sahəni əhatə edir. Şüşələrdə sistemli düzülüş çox kiçik sahəni ( $10^{-8}$  cm) əhatə edir ki, hətta,  $\gamma$ -şüasının difraksiyası da mümkün olmur.

Şüşə amorf maddədir, izotrop xassə daşıyır. Kvars şüşənin əsasını təşkil edən  $\text{SiO}_2$  həm kristal halda (dağ billuru)

və həm də amorf halda (kremen mineralı) rast gəlir. Onun davamlı halı kristal halıdır.  $\text{SiO}_2$  özbaşına amorf  $\text{SiO}_2$  keçə bilmir. Amorf  $\text{SiO}_2$  yüksək temperaturda kristal  $\text{SiO}_2$  keçə bilir, buna şüşələşmə deyilir.

Şüşələrin əmələ gəlməsi haqda Qolşmiditin, Zaxariase-nin müəyyən nəzəri mülahizələri olmuşdur. Burada kation və anionun atom ölçüləri əsas meyar kimi götürülmüşdür.

Məsələn,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tipli oksidlərdə kation ilə anionun atom radiusların nisbəti 0,2-0,4 arasında dəyişməli və oksidlərdə şüşə əmələ gətirmək üçün atomlar tetraedr formada oriyentasiya etməlidir. Şüşələrin əmələgəlməsi aşağıdakı şərtlər daxilində mümkündür:

1. Oksigen atomu ikidən artıq kationla birləşə bilməz;
2. Kationun koordinasiya ədədi 3 və ya 4 olmalıdır;
3. Oksigen atomu ilə əmələ gələn koordinasiya poliedrlər bir-birilə tillər vasitəsilə deyil, təpələr vasitəsilə birləşməlidir.

Bu qaydalar toplanmış təcrübi nəticələri müəyyən qədər ümumiləşdirsə də, bütövlükdə şüşənin əmələ gəlməsini tam izah edə bilmir.

Şüşənin əmələ gəlməsinin əsas şərti kimyəvi rabitənin təbiətilə müəyyənləşdirilir. Hissəciklərin qaydasız paylanması üçün əsas şərtlərdən biri soyuma prosesidir. İon və metal kristallarda soyuma zamanı hissəciklərin oriyentasiyası hesabına anionlar və kationlar nizamlı qaydada düzülür. Amorf və ya şüşələrdə hissəciklərin bir-birinə təsir edib oriyentasiya etmələri baş vermir. Şüşə və amorf maddələrdə

ion, metal əlaqəsi və hissəciklərin istiqamətlənməsi müşahidə olunmur. Şüşələrdə rəbitə kovalent rəbitə növüdür. Şüşələr sadə və mürəkkəb formada olurlar. Ge-As-Se-Br istiqamətində homopolyar rəbitə güclənir, metal rəbitəsi isə zəifləyir. Bu sıra üzrə molekulyar assosiatlar artır.  $\text{Ge}_{2(q)}$ ,  $\text{As}_{4(q)}$ , selendə stabil halda xətti və həlqəvari  $\text{Se}_\infty$  assosiat əmələ gətirir.

O-S-Se-Te istiqamətində həmin qanunauyğunluq özünü göstərir. Oksigen şüşə halında məlum deyil, kristal halda molekulyar qəfəs əmələ gətirir. Tellurda metal xassə güclü olduğu üçün şüşə əmələgətirmə az xarakterikdir. S-Se şüşə əmələgətirmə xassəsi yüksəkdir.

Qeyri-üzvi birləşmələrdən çox az bir hissəsi şüşə əmələ gətirir. Şüşə əmələ gətirən elementlərdən: Ge, As, S, Se; bina oksidlərdən:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Bu oksidlərin şüşə əmələgətirmə qabiliyyəti onların içərisinə başqa oksidlər əlavə etdikdə baş verir.  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  sistemində 47 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  qədər şüşə yaranır. As-S, As-Se, P-S, Ge-Se sistemlərində şüşə əmələ gəlir.

İstehsalatda, laboratoriyada işlədilən şüşələr dövlət standartına uyğun olmalıdır. Şüşə cihazlar və aparatlar hazırlanarkən şüşələr aşağıdakı göstəricilərə malik olmalıdır:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  və s. kimyəvi reaktivlərə qarşı və termiki davamlı olmalıdır.

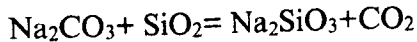
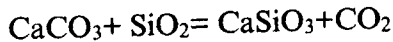
Tibbdə işlədilən şüşələrin, içərisində tibb dərmanları saxlanılan qabların tərkibində zərərli oksidlər ( $\text{PbO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) olmamalıdır.

Şüşələr müxtəlif assortimentdə olurlar: silikat şüşələr, perekis şüşələr, kvars şüşələr, molibden, yarımkeçirici şüşələr və s.

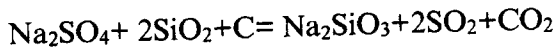
### 12.9. Silikat şüşələr

Adi pəncərə şüşəsi və məişətdə işlədilən bir çox əşyalar (stəkan, butulka), adətən, natrium və kalium silikatlarından hazırlanır. Bu şüşələrin tərkibi təqribən  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  ibarətdir.

Silikat şüşə almaq üçün təmiz qumdan, soda və əhəng daşından istifadə edirlər.



Çox vaxt sodanı daha ucuz material ilə ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ ) əvəz edirlər.



Şüşə istehsalında sodanı potaş ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ilə əvəz etdikdə, yeni xassəyə malik şüşə alınır ki, buna da kalium şüşəsi deyilir. Kalium şüşəsi daha yüksək temperatura davamlıdır, onun yumşalma temperaturu natrium şüşəsinə nisbətən yüksək olur və ondan laboratoriya əşyaları hazırlayırlar.

Natrium və kalium silikatlardan başqa təbiətdə alüminosilikatlar da geniş yayılmışdır. Alüminosilikatlarda  $\text{SiO}_4$  tetraedrdən başqa  $\text{AlO}_4$  tetraedri də iştirak edir.

Dövrü sistemin 1 qrupun *S* elementlərinin oksosilikatlarından başqa heç bir oksosilikatlar suda həll olmur.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  və  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  silikatlar maye və ya həll olan silikatlar adlanır. Bu silikatlardan odadavamlı materialların alınmasında, ağacların çürüməsinin qarşısının alınmasında və yapışqan kimi istifadə olunur. Şüşələrin müxtəlif rəngdə olmasına səbəb onun tərkibində müxtəlif metalların və oksidlərin olmasıdır. Məsələn, dəmir atomunun iştirakı göyümtül rəngin, kobalt atomunun iştirakı mavi, manqan atomunun iştirakı bənövşəyi,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  iştirakı isə tünd yaşıl və s. rəngləri əmələ gətirirlər.

Ərimiş şüşələri kiçik deşiklərdən keçirməklə diametri 2-10 mkm olan şüşə saplar alırlar. Bu saplar çox elastiki və möhkəm olurlar. Bu saplardan toxunan parçalar odadavamlı olur və istiliyi, səsi, elektrik cərəyanını keçirmirlər. Bu parçalar qiymətli xassələrilə yanaşı həm də ucuz və asan başa gəlir. Şüşə saplar qətranlarla işləndikdə yüksək keyfiyyətli materiallar – stekloplastiklər alınır. Stekloplastik 3-4 dəfə poladdan yüngül, davamlılıqda isə poladdan geri qalmır. Stekloplastik həm metalı və həm də ağacı əvəz edir. Stekloplastikdən yüksək təzyiqlə dözümlü və çürüməyən borular hazırlanır. Stekloplastiklər avtomobillərin, təyyarələrin, gəmilərin hissələrinin hazırlanmasında geniş tətbiq olunur.

## 12.10. Kvars şüşə



Kvars şüşə heç bir qarışıq olmadan  $\text{SiO}_2$  əsasında alınan şüşəyə deyilir. Kvars şüşəni kristal  $\text{SiO}_2$  və ya kristabollitin (kremen mineralı) əritməklə alınır. Ərimiş  $\text{SiO}_2$  özlülü-yü yüksək olduğu üçün, hətta  $1800^\circ\text{C}$  temperaturda, demək olmaz ki, ərimə başa çatıb. Başqa şüşələrdən fərqli olaraq kvars şüşə yüksək temperaturda yumşalır, onun aşınması yüksək temperaturda ( $1200^\circ\text{C}$ ) başlayır, aqressiv mühitə qarşı davamlıdır, şəffafdır.

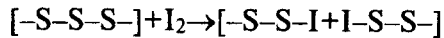
Kvars şüşənin termiki genişlənməsi olduqca azdır, kvars şüşəni qızdırdıqda və soyutduqda onun həcmi, demək olar ki, dəyişmir. Kvars şüşədən hazırlanmış əşyaları yüksək temperaturda közərdib və sonra buzlu suya saldıqda çatlamır. Kvars şüşə baha başa gəldiyi üçün ondan ancaq xüsusi məqsədlər üçün istifadə olunur.

Kvars şüşədən kimya laboratoriyalarında xüsusi məqsədlər üçün işlədilən avadanlıqlar hazırlanır, xarici aqressiv mühitə davamlı olduğu üçün yarımkeçirici materialların sintezini, monokristalların alınmasını ancaq kvars şüşədən hazırlanmış konteynerlərdə aparırlar. Tərkibində 27%  $\text{PbO}$  olan kvars şüşə «billur şüşə» adı ilə məişətdə geniş işlədilir. Kvars şüşənin çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, o çətin emal olunur və baha başa gəlir.

### 12.11. Yarımkeçirici şüşələr

Hal-hazırda S, Se, Te əsasında sintez olunmuş şüşəvarı yarımkəçirici materiallara maraq artmışdır. Ənənəvi yarımkəçirici Ge, Si amorf halında nazik təbəqə (plenkə) halında geniş tədqiq olunur. Kükürd, selen ərimiş halda özlü mayedir, onları soyutduqda şüşə formasında kristallaşırlar. Şüşəvarı yarımkəçiricilərdə kimyəvi rabitə kovalent rabitədir. Elementar kükürd bir neçə polimorf formada mövcuddur və mürəkkəb quruluşa malikdir. Adi şəraitdə və ərimə temperaturunda (114°C) kükürd S<sub>8</sub> – atomundan ibarətdir, yüksək özlülüyə malikdir. 160°C kimi atomun quruluşu və özlülüyü dəyişmir. 160-180°C arasında özlülük kəskin artır. 180°C yuxarı temperaturda özlülük bir qədər azalır. Özlülüyün artmasına səbəb kükürd atomunun polimerləşməsidir. Polimerin zənciri təqribən 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> atomdan ibarət olur. Burada iki proses gedir, bir tərəfdən S<sub>8</sub> –zənciri parçalanır və eyni zamanda polimerləşir. İkinci tərəfdən polimerin zəncirinin uzunluğu qısalır. 180°C yuxarıda zəncirin qısalması üstünlük təşkil edir və özlülük aşağı düşür.

Soyutduqda proses əksinə gedir. –27°C-də kükürd şüşə formasında kristallaşır. Kükürdün içərisinə az miqdarda yod əlavə etdikdə onun özlülüyü (180°C) kəskin aşağı düşür. Yod kükürdün zəncirini parçalayır



Kükürdün içərisinə az miqdarda fosfor əlavə etdikdə, əksinə, özlülük artır, fosfor atomu zəncirləri bir-birinə tikir.

Selenin atom quruluşu Se<sub>∞</sub> zəncirdən ibarətdir, 220°C-də əriyir, ərintinin özlülüyü yüksək olur, temperatur artıqca

özlülük azalır. Maye selen  $31^{\circ}\text{C}$  şüşəvarı kristallaşır. Kristallik tellur  $450^{\circ}\text{C}$  –də əriyir, soyuduqda şüşə əmələ gətirmir. Tellur ərintisini tez soyutduqda və ya onu qaz fazasından çökdürdükdə şüşəvarı kristallaşır. Şüşəvarı S və Se içərisinə P, As əlavə etməklə onların termiki davamlılığını artırmaq olur. Məsələn, S və Se atomunu 60% As ilə əvəz etdikdə As-S, As-Se sistemində geniş şüşə sahəsi yaranır. Eyni qayda üzrə kükürdə fosfor və ya germanium əlavə etdikdə P-S və Ge-S sistemində geniş şüşə sahəsi yaranır. Üçlü P-Ge-S sistemində əmələ gələn şüşə sahəsinin çox vacib tətbiq sahəsi var. Onlar havada davamlıdır,  $500^{\circ}\text{C}$  kimi heç bir dəyişikliyə uğramır. Bu şüşülər gəmiçilikdə geniş tətbiq olunur.

### 12.12. Şüşə-keramika

Şüşə-keramika şüşəyə bənzər materiallardan alınan kristallik maddədir. Şüşə-keramikanı almaq üçün maye şüşənin içərisinə xüsusi əlavələr qatmaqla onu kristallaşdırıb, xüsusi rejimdə bişirirlər. Şüşə-keramika həm şüşənin, həm də keramikanın vacib xassələrini özündə birləşdirir. Məsələn, şüşə  $500^{\circ}\text{C}$  yumşaldığı halda şüşə-keramika çox yüksək temperaturda özünü davamlı aparır, şüşə-keramikanın temperaturdan genişlənmə əmsalı azdır, mexaniki davamlılığı yüksəkdir.

Şüşə-keramikanı almaq üçün şüşələri xüsusi şəraitdə – yüksək temperatur rejimində işləyirlər. Bundan sonra şüşə kütləsində kristal mərkəz yaratmaq və ya tam kristallaşdırmaq üçün şüşəyə xüsusi əlavələr edirlər. Bu əlavələr Cu,

Ag, Au, Pt metalların kolloid məhlullarından ibarətdir. Metalların kolloid məhlulları  $10^{12}$ - $10^{15}/\text{cm}^3$  sayda kristal mərkəzlər yaradır. Kristal mərkəzi yaratmaq üçün daha ucuz oksidlərdən – $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  istifadə olunur. Şüşə-keramikada xammal kimi  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ;  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  materiallarından istifadə olunur. Şüşə-keramikada əsas kristal faza kimi  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  kristalları əmələ gəlir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  çox olan sahədə kristal mərkəzi kimi  $\text{Li}_2\text{AlSi}_2\text{O}_6$  və ya  $\beta\text{-SiO}_2$  əsasında bərk məhlul əmələ gəlir.  $\text{ZnO}$  əlavə etdikdə  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  kristal fazalar yaranır. Şüşə-keramika yüksək termiki, mexaniki davamlılığı ilə fərqlənir. Məsələn, şüşə telin ağırlığa davamlılığı  $210\text{-}700 \text{ kq/cm}^2$  olduğu halda şüşə-keramikadan hazırlanmış telin ağırlığa dözüm-lülüüyü  $2800\text{-}4200 \text{ kq/cm}^2$  –dir. Şüşə-keramikanın istilikdən genişlənmə əmsalı çox aşağıdır və bundan əlavə şüşə-keramikanın xassəsini istənilən kimi tənzimləmək olur. Şüşələrə nisbətən şüşə-keramikanın yüksək temperaturda deforma-siyaetmə qabiliyyəti aşağıdır. Adi şüşələrdə kristallaşma  $\sim 450^\circ\text{C}$  –də gedirsə, şüşə-keramikada kristallaşma (aşın-ma)  $\sim 1200^\circ\text{C}$  gedir. Şüşə-keramika yaxşı izolyatordur. Şüşə-keramikanın xaricə görünüşü orada olan kristal fazalardan asılıdır, onun görünüşü şəffaf və tutqun ola bilər. Şüşə-keramikanın tətbiq sahəsi genişdir. Onlardan yüksək tem-peraturda əriyən materialların alınması üçün lazım olan konteynerlərin hazırlanmasında, elektrikqızdırıcı cihazla-rın daxili hissəsinin düzəltməsində, metalların korroziya-

dan qorunmasında istifadə olunur. Şüşə-keramika texnikada aparıcı konstruksiya kimi poladı əvəz edir.

Domna sobalarında alınan şlakları şüşə-keramikaya çevirib tikinti materialları kimi istifadə edirlər. Şlak tərkibi kalsium oksidi ilə zəngin olan mürəkkəb oksidlərdir. Həmin oksidi qarışıqın  $\text{SiO}_2$  vasitəsilə şüşə halına salıb, alınmış şüşəni sonra şüşə-keramikaya çevirirlər. Əsas kristal fazalar  $\text{CaSiO}_3$  (vallastonit),  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (diopsid) və  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anortit) ibarətdir.

## SON SÖZ

Bərk cisimlər kimyası sərbəst fənn kimi qədim tarixə malik deyil. XX əsrin 60-70-ci illərində Amerika və İngiltərədə, XX əsrin axırlarında yaxın keçmiş SSRİ-də və 1995-ci ildən Bakı Dövlət Universitetində tədris olunur.

Bərk cisimlər kimyası müasir texnologiya ilə sıx əlaqədədir, o, bir çox elm sahələrinin: kristallokimya, kristallofizika, bərk cisimlər fizikası, fiziki kimya, qeyri-üzvi kimya, yarımkeçiricilər kimyası və s. sahələrin qovşağında yerləşir. Bərk cisimlər kimyası geniş bir sahəni: bərkfazlı sintez, bərk cisimlərin təmizlənməsi, bərk cisimlərin monokristalların maye, qazdan və ərintidən alınması, bərk cisimlərin kristalloqrafiyasını, fiziki-kimyəvi tədqiqat üsullarını, bərk cisimlərin fiziki-kimyəvi xassələrini, dielektrik, yarımkeçirici bərk cisimləri, ferromaqnit, lüminessent, lüminofor bərk cisimləri, şüşə, keramika və s. əhatə edir.

Göstərilən sahələr haqqında heç bir kimya dərslində-qeyri-üzvi kimya, fiziki-kimya, kristallokimya, yarımkeçiricilər kimyası – kompakt formada məlumat verilməmişdir.

Baxmayaraq ki, bütün bu bilik sahələri müasir texnologiyanın mənimsənilməsi üçün, müasir ixtisasçılar üçün çox vacibdir. Belə bir sahənin vacibliyi getdikcə geniş vüsət alır. Hal-hazırda Rusiyada, Ukraynada, Belarusiyada nəinki fənn tədris olunur, bu dövlətlərdə müstəqil kafedralar, elmi-tədqiqat institutları fəaliyyət göstərir. Müasir texnikanın inkişafı müasir tələblərə uyğun yeni maddələrin, xüsusilə ter-

13. Т.Н. Гулиев, З.С. Медведева – Получение монокристаллов  $\text{In}_2\text{Se}$  Изв. АН СССР Неорг. материал., т1, №65, с.845-847.
14. Т.Н. Гулиев, З.С. Медведева – О соединении  $\text{In}_5\text{Se}_6$ . Изв. АН СССР Неорг. материал., тX, №7, с.1520-1523.
15. З.С. Медведева, Т.Н. Гулиев – Выращивание монокристаллов селенидов индия из газовой фазы, Изв. АН СССР Неорг. материал., 1966, т1, №6, с.848-852.
16. Т.Н. Гулиев, А.В. Магеррамов, В. Синечко – Синтез и выращивание монокристаллов новых тройных соединений, тезис докладов, Ужгород, 1975.
17. З.С. Медведева, Т.Н. Гулиев – Селениды индия  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , Изв. АН СССР Неорг. материал., 1965, т1, №12, с.2128-2133.
18. Т.Н. Гулиев, П.Г. Рустамов, В. Синечко – Синтез; получение монокристаллов и изучение свойств соединений  $\text{InSbSe}_3$ ,  $\text{InSbS}_3$ , Изв. АН СССР Неорг. материал., 1977, т13, №4, с.630-632.
19. Н.И. Ягубов, Т.Н. Гулиев, М.И. Чирагов – Получение и исследование свойств монокристаллов  $\text{CaIn}_2\text{Se}_4$ , ж. Неорг. химии, 1988, т.3, №6, с.1387-1389.
20. Т.Н. Гулиев, Н.Ф. Гахраманов – О возможности применения химической транспортной реакции для выращивания монокристаллов в отдельных модификациях, Азерб. Хим. журнал, 1979, №5, с.89-97.
21. Т.Н. Гулиев – Синтез, очистка и выращивание монокристаллов халькогенидов щелочноземельных металлов.

22. Т.Н. Гулиев—Выращивание монокристаллов тройных соединений на основе щелочноземельных элементов в газовой фазе, Изв. ВУЗов Химия и химтехнол., 1992, т.35, №8, с.15-19.
23. Т.Н. Гулиев—Выращивание монокристаллов GaS, GaSe, GaTe, InSe и механизм их переноса, Изв. ВУЗов Химия и химтехнол., 1993, т.36, №2, с.24-28.
24. Т.Н. Гулиев—Выращивание монокристаллов полупроводниковых соединений типа  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^{VI}$ ,  $A_2^{III}B_3^{VI}$ ,  $A^{II}A_2^{III}B_4^{VI}$ ,  $A^{III}A^VB_3^{VI}$ ,  $A^{II}A_2^VB_4^{VI}$  (где  $A^{II}$  —Ca, Sr, Ba;  $A^{III}$  —Ga, In;  $A^V$  —As, Sb, Bi;  $B^{VI}$  —S, Se, Te) в газовой фазе, Изв. ВУЗов Химия и химтехнол., 1997, т.4, №5, с.3-12.
25. Т.Н. Гулиев—О механизме переноса соединений типа  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^{VI}$ ,  $A_2^{III}B_3^{VI}$ ,  $A^{II}A_2^{III}B_4^{VI}$ ,  $A^{III}A^VB_3^{VI}$ ,  $A^{II}A_2^VB_4^{VI}$  (где  $A^{II}$  —Ca, Sr, Ba;  $A^{III}$  —Ga, In;  $A^V$  —As, Sb, Bi;  $B^{VI}$  —S, Se, Te) в газовой фазе, Вестник Бакинского Университета, 1997, с.9-28.
26. Т.Н. Гулиев—Механизм образования и морфология монокристаллов полупроводниковых соединений типа  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A_2^{III}B_3^{VI}$ ,  $A^{III}B^{VI}$ ,  $A^{III}A^VB_3^{VI}$ ,  $A^{II}A_2^VB_4^{VI}$  (где  $A^{II}$  —Ca, Sr, Ba;  $A^{III}$  —Ga, In;  $A^V$  —As, Sb, Bi;  $B^{VI}$  —S, Se, Te) в газовой фазе, Изв. ВУЗов Химия и химтехнол., 2003, т.46, №3, с.96-99.



## MÜNDƏRİCAT

<b>GİRİŞ</b> .....	3
<b>I FƏSİL</b> .....	8
1. Maddələrin aqreqat halları.....	8
<b>II FƏSİL</b> .....	27
2. Bərk cisimlərdə izomorfizm və polimorfizm.....	27
2.1. İkinci növ bərk məhlullar.....	33
2.2. Bərk cisimlərdə polimorfizm.....	34
2.3. Polimorfizmin əmələgəlmə şərtləri.....	35
2.4. Polimorfizmin hal diaqramında əks olunması.....	42
<b>III FƏSİL</b> .....	51
3. Bərk cisimlərin tədqiqat üsulları.....	51
3.1. Rentgenoqrafiya üsulu.....	52
3.2. Elektronografiya üsulu.....	52
3.3. Neytronoqrafiya üsulu.....	53
3.4. Optiki mikroskopiya üsulu.....	53
3.5. İnfraqırmızı spektroskopiya.....	53
3.6. Ultrabənövşəyi spektroskopiya.....	54
3.7. Nüvə-maqnit rezonansı (NMR) və elektron- paramaqnit rezonans (EPR) üsulu.....	54
3.8. Elektronospektroskopiya.....	54
3.9. Rentgenospektroskopiya.....	55
3.1.2. Rentgen quruluşun analizi.....	55
3.1.3. Difraksiya hadisəsi.....	59
3.1.4. Rentgen analizi vasitəsilə toz halında olan maddələrin tədqiqi.....	63

3.1.5. Elektron sıxlığının paylanması, atomun ölçüsü və kimyəvi rabitə.....	68
3.1.6. Elektronoqrafiya üsulu.....	68
3.1.7. Neytronoqrafiya (neytronların difraksiyası).....	69
3.2. Diferensial termiki analiz (DTA).....	70
3.2.1. Termoelektrik hərəkət qüvvəsi.....	70
3.2.2. Pirometrin işləmə prinsipi.....	74
3.3.1. Mikroskopiya üsulu.....	78
3.3.2. Elektron mikroskopiya.....	80
3.3.3. Spektroskopiya üsulu.....	81
<b>IV FƏSİL.....</b>	<b>84</b>
<b>BƏRK CİSİMLƏRİN FİZİKİ VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ.....</b>	<b>84</b>
4.1. Fiziki-kimyəvi xassələrin rabitənin növündən asılılığı.....	84
4.2. Bərk cisimlərin elektrikkeçiriciliyi.....	85
4.3. Metalların elektrikkeçiriciliyi.....	86
4.4. Yarımkəçirici bərk cisimlərin elektrikkeçiriciliyi....	88
4.5. Bərk cisimlərin optiki xassəsi.....	91
4.6. İonların ekranlaşma effekti.....	98
4.7. Bərk cisimlərin maqnit xassəsi.....	100
4.8. Yarımkəçirici bərk cisimlərin fotokeçiriciliyi.....	102
4.9. Yarımkəçirici bərk cisimlərin optiki xassəsi.....	104
<b>V FƏSİL.....</b>	<b>106</b>
<b>BƏRK CİSİMLƏRDƏ KİMYƏVİ RABİTƏ. ZONA NƏZƏRİYYƏSİ.....</b>	<b>106</b>
<b>VI FƏSİL.....</b>	<b>123</b>

<b>BƏRKFAZALI SİNTEZ</b> .....	123
6.1. Birbaşa sintez üsulu.....	123
6.2. Dolayı sintez üsulu.....	126
6.3. Bərkfazalı oksidlərin sintezi.....	129
6.4. Yüksək temperaturda oksidlərdən bərkfazalı birləşmələrin sintezi.....	131
<b>VII FƏSİL</b> .....	137
7.1 Bərk cisimlərdə faza tarazlığı.....	137
7.2 Tarazlıq.....	140
7.3. Birkomponentli sistemlər.....	142
7.4. Suyun hal diaqramı.....	145
7.5. İki-komponentli sistemlərdə faza tarazlığı.....	146
7.6. Likvasiya.....	149
7.7. Homogenləşmə.....	151
7.8. İki-komponentli kondensləşmiş evtektik sistem.....	152
7.9. İki-komponentli məhdud bərk məhlul əmələ gətirən evtektik sistem.....	159
7.10. Kimyəvi birləşmə əmələ gətirən binar sistem.....	163
7.11. Konqruent və inkonqruent birləşmə əmələ gələn binar sistem.....	163
<b>VIII FƏSİL</b> .....	168
8.1. Bərk cisimlərdə defektlər.....	168
8.2. Tərkibində atom aşqarı olan real kristallar.....	174
8.3. Kristallarda dislokasiya.....	179
8.4. Qeyri-stexiometriya.....	181
<b>IX FƏSİL</b> .....	186
9.1. Bərk cisimlərdə kristal qəfəs enerjisi.....	186

9.2. İon kristallarda qəfəs enerjisi.....	187
9.3. Born-Qaber üsulu ilə qəfəs enerjisinin təyini.....	192
<b>X FƏSİL</b> .....	199
10.1. Bərk cisimlərin təmizlənməsi və ərintidən monokristalların alınması.....	199
10.2. Zonalı əritmə üsulu.....	205
10.3. Kontaktsız zonalı əritmə üsulu.....	212
10.4. Bricman-Stoqbarger üsulu ilə monokristalların alınması və təmizlənməsi.....	214
10.5. İnkonqruent birləşmələrin ərintidən monokristallarının alınması.....	221
10.6. Çoxralski üsulu.....	229
10.7. Verneyl üsulu.....	231
10.8. Hidrotermal üsul.....	233
<b>XI FƏSİL</b> .....	236
11.1. Qaz fazasında bərk cisimlərin monokristalının alınması və təmizlənməsi.....	236
11.2. Qaz fazada köçmənin termodinamikası.....	245
11.3. Metalların faza köçürülməsi.....	248
11.4. Oksidlərin qaz fazada köçürülməsi.....	251
11.5. Sulfidlərin, selenidlərin və telluridlərin qaz fazada köçürülməsi.....	252
11.6. Qaz fazasında ayrı –ayrı modifikasiyaların monokristal halında alınması.....	257
11.7. $In_2Se_3$ ayrı –ayrı modifikasiyaların monokristal halında alınması.....	258
11.8. Qaz fazasında mürəkkəbtərkibli birləşmələrin	

monokristallarının alınması və köçmə mexanizmi.....	267
11.9. İynəvari kristallar.....	274
11.10. Qaz fazada minerallaşma prosesi.....	280
11.11. Heterogen bərk fazaların qaz fazada ayrılması...	284
11.12. Qaz fazada mürəkkəbtərkibli, bərkfazalı birləşmələrin sintezi.....	287
11.13. Qaz fazasında iri monokristalların alınması.....	289
<b>XII FƏSİL</b> .....	293
<b>BƏRK CİSİMLƏRİN TƏSNİFATI</b> .....	293
12.1. Yarımkəçirici bərk cisimlər.....	293
12.2. Yarımkəçirici oksidlər və xalkogenidlər.....	295
12.3. Dielektriklər.....	299
12.4. Seqnetoelektriklər.....	300
12.5. Lüminoforlar.....	305
12.6. Lüminessent lampalar.....	308
12.7. Ferritlər.....	310
12.8. Şüşə.....	314
12.9. Silikat şüşələr.....	319
12.10. Kvars şüşə.....	321
12.11. Yarımkəçirici şüşələr.....	322
12.12. Şüşə-keramika.....	323
<b>SON SÖZ</b> .....	326
<b>ƏDƏBİYYAT</b> .....	328

**T.N.Quliyev, T.M.İlyaslı,**  
**F.M.Sadiqov, S.H.Məmmədova**

## **BƏRK CİSİMLƏR KİMYASI**

Çapa imzalanmışdır: 07.04.2010.  
Kağız formatı 60x84  $\frac{1}{16}$ .  
Çap vərəqi 21. Sifariş 27. Sayı 200  
Qiyməti müqavilə ilə.