



## İTERKALASIYA EDİLMİŞ GaSe KRİSTALLARINDA STRUKTURAL DƏYİŞİKLİKLƏRİN DİFERENSİAL TERMİK ANALİZLƏ TƏDQIQI

Rəhim Səlim oğlu Mədətov<sup>1,2</sup>, Lamiyə Elxan qızı Sadıqlı<sup>1</sup>,  
Rəxşanə Məyış qızı Məmişova<sup>1,3</sup>, Gülnar İsa qızı Muradova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Radiasiya Problemləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

<sup>2</sup>Milli Aviasiya Akademiyası, Bakı, Azərbaycan

<sup>3</sup>Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti, Bakı, Azərbaycan

sadiglilamiye@gmail.com

*Aparılan tədqiqat nəticəsində mis ionlarının p-tip GaSe laylı monokristallarına interkalasiyanın materialın termal xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli təsir göstərdiyi müəyyən edilmişdir. DTA analizlərinin müqayisəsi göstərdi ki, interkalasiyadan əvvəl təxminən 330 °C temperaturda müşahidə olunan xarakterik fazalararası keçid piki interkalasiyadan sonra demək olar ki, yox olur ki, bu da kristalın strukturunda dərin dəyişikliklərin baş verdiyini göstərir. Həmçinin, kütlə itkisi interkalasiyadan əvvəl daha geniş temperatur intervalında və tədricən baş verdiyi halda, interkalasiyadan sonra bu proses 540–560 °C aralığında daha kəskin və intensiv şəkildə müşahidə olunmuşdur. Bu nəticələr interkalasiyanın kristalın termal sabitliyini azaltıldığını, struktur daxilində yeni faza və ya zəif əlaqəli sahələrin yarandığını, eyni zamanda istilik proseslərinə qarşı həssaslığın artdığını sübut edir. Beləliklə, əldə olunan nəticələr interkalasiyanın GaSe kristallarının funksional xassələrini tənzimləmək baxımından mühüm vasitə olduğunu təsdiqləyir və bu istiqamətdə aparılacaq əlavə tədqiqatlar üçün əsas yaradır.*

**Açar sözlər:** Termoqravimetrik analiz, skanedici kalorimetriya, aktivləşmə enerjisi

### GİRİŞ

Laylı quruluşa malik A<sup>3</sup>B<sup>6</sup> tipli yarımkəçiricilər – o cümlədən qallium selenid (GaSe) – son illərdə elm və texnologiyanın müxtəlif sahələrində geniş maraq doğurur. Bu materialların kristallik təbiəti və laylararası zəif Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri, onların quruluşuna xarici ion və atomların interkalasiyasını asanlaşdırır. Belə proseslər nəticəsində kristalın elektrik, optik və termal xassələrində nəzərəcarpacaq dəyişikliklər müşahidə olunur və bu da materialın funksional imkanlarını genişləndirir [1-3].

GaSe kristalı qeyri-xətti optik xassələri, geniş optik keçiriciliyi və laylı strukturu ilə fərqlənir. Bu xüsusiyyətlər onu fotodetektorlar, termoakustik cihazlar və yüksək temperaturda işləyən elektronik sistemlər üçün perspektivli edir. GaSe kristalına Cu metal ionlarının interkalasiyası strukturda yeni fazaların yaranmasına, laylararası məsafənin dəyişməsinə və nəticədə faza keçid temperaturunun modifikasiyasına səbəb ola bilər [4-5].

Materiallarda baş verən bu kimi dəyişikliklərin müşahidə və təhlili üçün diferensial termik analiz (DTA), termoqravimetrik analiz (TGA) və diferensial skanedici kalorimetriya (DSC) kimi metodlar effektiv eksperimental vasitələrdir. Bu üsullar vasitəsilə istilik proseslərində materialın udduğu və ya buraxdığı enerji, kütlə itkisi və istilik tutumu dəqiq şəkildə öyrənilə bilər [6-10]. İstilik təsiri altında GaSe kristalında baş verən fiziki və kimyəvi dəyişikliklərin interkalasiya öncəsi və sonrakı vəziyyətləri müqayisəli şəkildə araşdırıldıqda, materialın sabitlik səviyyəsi və transformasiya xüsusiyyətləri haqqında mühüm məlumatlar əldə olunur.

Bu məqalədə məqsəd Cu ionları ilə interkalasiya olunmuş GaSe kristalında temperaturun təsiri ilə baş verən istilik reaksiyalarını araşdırmaq, interkalasiyanın kristal quruluşuna və sabitliyinə tə-



sirini təhlil etməkdir. Əldə olunan nəticələr interkalasiya olunmuş yarımqeçiricilərin gələcək tətbiq potensialının qiymətləndirilməsi baxımından nəzəri və praktik əhəmiyyət kəsb edir.

### MATERIAL VƏ METODLAR

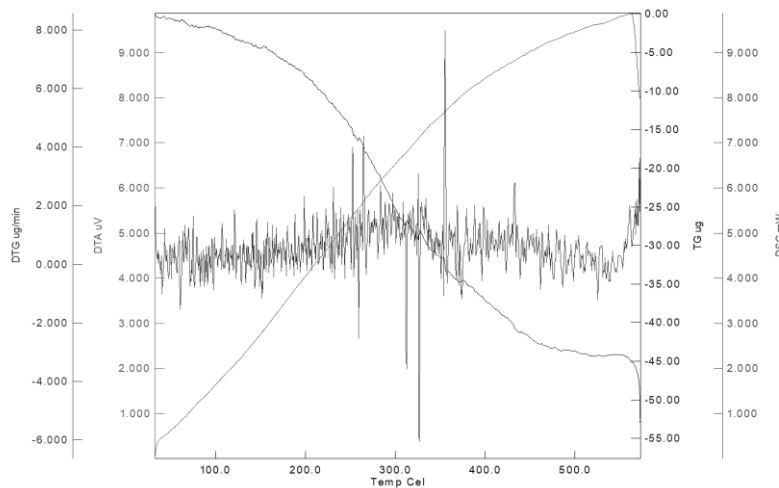
Araşdırılan laylı GaSe monokristalları Bricmen–Stokbargerin istiqamətlənmiş kristallaşma üsulu ilə yetişdirilmişdir [2]. Bu metod yüksək kristallik dərəcəsi və homojen struktur təmin edən yüksək keyfiyyətli monokristalların alınması üçün seçilmişdir. Nəticədə, səthi optik cəhətdən hamar, parlaq qırmızı rəngə malik böyük ölçülü GaSe monokristalları əldə edilmişdir. Yetiştirilmiş kristalların laylı morfoloqiyasının yaxşı qorunması, həmçinin onların yüksək saflığı optik və termik analizlər üçün mühüm əhəmiyyət daşıyır.

İnterkalasiya prosesi sabit elektrik sahəsi altında elektrokimyəvi üsulla həyata keçirilmişdir. GaSe monokristalları  $l=2.5$  sm məsafədə elektrodlar arasında yerləşdirilərək  $t=1$  saat müddətində  $\text{CuSO}_4$  (mis sulfat) məhlulu içərisində interkalasiyaya məruz qalmışdır.

Tədqiqatda faza keçidlərinin, istilik proseslərinin və quruluş sabitliyinin təhlili məqsədilə Diferensial Termik Analiz (DTA) üsulu tətbiq olunmuşdur. Bu metod nümunə və inert istinad maddəsinin eyni temperatur rejimində qızdırılması zamanı onların temperatur fərqi ölçməyə əsaslanır və nəticədə əldə olunan DTA əyriyələri nümunədə baş verən endotermik və ekzotermik hadisələrin baş vermə temperaturunu və xarakterini aşkara çıxarmağa imkan verir. Beləliklə, bu üsul vasitəsilə materialda baş verən istilik hadisələrinin xarakteristikası təyin edilmiş və interkalasiya proseslərinin termik təsirləri qiymətləndirilmişdir. DTA ölçmələri Hitachi, Simultaneous Thermal Analyzer STA7200 cihazında aparılmışdır. Nümunələr  $40\text{--}600^\circ\text{C}$  temperatur aralığında,  $5^\circ\text{C}/\text{dəq}$  qızdırılma sürəti ilə termik proseslərə məruz qoyulmuş və temperaturun kinetik dəyişikliklərə təsiri təhlil edilmişdir. Bu termik analiz interkalasiya prosesi nəticəsində yaranan faza keçidləri və istiliklə müşayiət olunan dəyişikliklərin müəyyən olunmasında mühüm rol oynamışdır.

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

DTA metodu ilə interkalasiya olunmuş laylı GaSe monokristalının istilik təsiri altında tədqiq zamanı həm interkalasiyadan əvvəl GaSe kristalının, həm də Cu ionları ilə interkalasiyadan sonra GaSe monomaterialların fiziki və kimyəvi dəyişikliklərin temperaturu və xarakteri təyin edilmişdir.



**Şəkil 1.** İnterkalasiyadan öncə GaSe monokristalının xətti artma sürəti, kütlənin dəyişmə kinetikasi, temperatur qradiyenti və differensial skanedici kalorimetriya (DSC)istilik selinin temperaturdan asılılığı



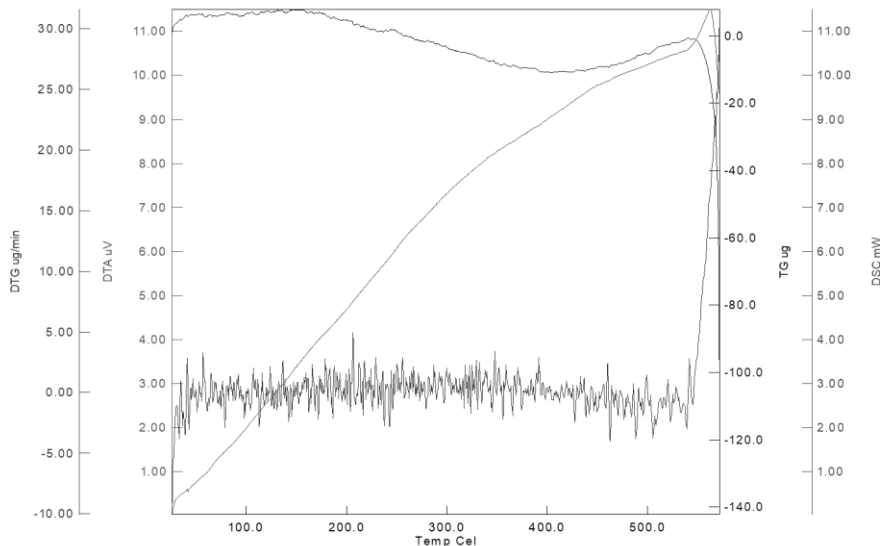
Şəkil 1-də interkalasiyadan öncə GaSe kristalının DTA metodu ilə araşdırılıb və qrafikdə temperatur artdıqca materialda baş verən hadisələrə əsaslanaraq proseslər üç əsas fazaya bölünür:

İlk oblast 0-160°C intervalını əhatə edir. Bu temperatur intervalında müşahidə olunan kütlə itkisi əsasən adsorbsiyalanmış fiziki suyun və digər uçucu komponentlərin buxarlanması ilə izah olunur. TG əyrisində yüngül eniş, DSC və DTA əyrilərində isə zəif endotermik siqnallar müşahidə olunur ki, bu da sistemdə istilik udulması ilə baş verən fiziki dəyişiklikləri, əsasən su molekullarının desorbsiyasını göstərir. Bu mərhələdə GaSe kristal matrisinin əsas quruluşu dəyişmir və proses tamamilə geri dönəndir. Belə hallar laylı yarımkəçiricilərdə tez-tez rast gəlinir, çünki səthdə və laylararası boşluqlarda zəif rabitəylə tutulmuş molekullar mövcud olur.

İkinci oblast 160–375 °C intervalı əhatə edir ki, bu sahədə termogravimetrik əyridə daha zəif templə kütlə itkisi davam edir. DTA və DSC əyrilərində nisbətən hamar keçidlər və zəif istilik effektləri müşahidə olunur. Bu dəyişikliklər GaSe strukturunda mümkün faza keçidi, defektlərin aradan qaldırılması və ya struktur daxili gərginliklərin azalması ilə əlaqələndirilir. Kütlə itkisi, eyni zamanda, oksigenə qarşı zəif qarşılıqlı təsirlə də bağlı olur.

Üçüncü oblast 375–540 °C intervalını əhatə edir ki, bu interval termogravimetrik analizdə ən kəskin dəyişikliklərin baş verdiyi sahədir. TG əyrisində ciddi kütlə itkisi, DTG əyrisində isə maksimal pik amplitudaları müşahidə edilir ki, bu da intensiv termal dekompozisiya prosesini təsdiqləyir. DSC əyrisində ekzotermik və endotermik reaksiyalara işarə edən bir neçə ardıcıl istilik effekti müşahidə olunur. Bu mərhələdə GaSe kristal toru parçalanmağa başlayır və komponentlərindən biri olan selenin (Se) uçucu xassələrə malik olması nəticəsində sistemdən ayrılır. Birinci nümunə üçün istilik udulmasının qiyməti  $\Delta H=38.76$  J/g olmuşdur.

4-cü termik oblastı 540–580 °C oblastını əhatə edir və son termik mərhələdə artıq kristal quruluşun tam deqradasiyası və sistemin istilik sabitliyinin tam şəkildə pozulması baş verir. TG əyrisində kütlənin minimum səviyyəyə çatması, DTA və DSC əyrilərində isə son istilik hadisələrinin müşahidəsi bu mərhələdə qalıq fazaların sublimasiyası və mümkün oksidləşmə reaksiyaları ilə əlaqələndirilir. Bu sahə vakuumda aparılmadığı üçün ərintilərin və ya ikinci fazaların yaranma ehtimalını da əhatə edir.



**Şəkil 2.** Cu ionu ilə interkalasiya olunmuş GaSe monokristalının xətti artma sürəti, kütlənin dəyişmə kinetikasi, temperatur qradienti və differensial skanedici kalorimetriya (DSC) istilik selinin temperaturdan asılılığı



Şəkil 2-də Cu ionları ilə interkalasiya olunmuş GaSe monokristalının DTA təsviri əks olunmuşdur və kütlə kinetikasının dəyişmə dinamikası beş hissədən ibarətdir:

- Desorbsiya oblastı ( 40 °C – 180 °C);
- Diffuziya və faza transformasiyası oblastı (180 °C – 380 °C);
- Parçalanma və oksidləşmə oblastı (təxminən 380 °C – 540 °C);
- Qalıq faza ilə müşahidə olunan sabitlik oblastı (>540 °C).

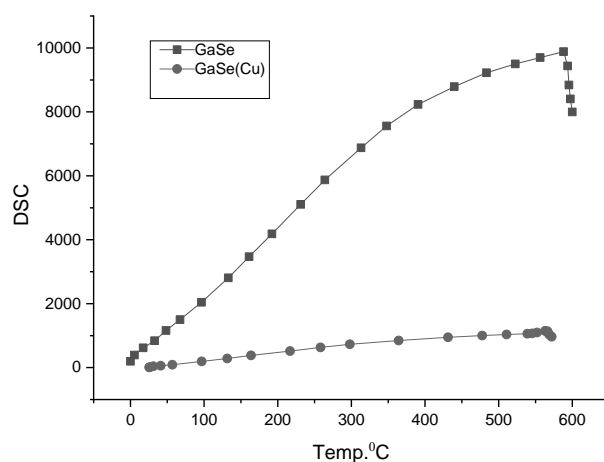
Birinci temperatur oblastında  $40 \leq T \leq 180^\circ\text{C}$  intervalında kütlə kinetikasi və temperatur qradienti sabit olub, strukturun ilkin istilik sabilliyini əks etdirir. Səviyyənin aktivləşmə enerjisi  $E_a=2.16$  mC/mol olmuşdur. DTA əyrisi nisbətən sabitdir, kiçik fluktuasiyalar müşahidə olunur. Bu mərhələdə fiziki adsorbsiya edilmiş su və ya az miqdarda həlledici qalığı buxarlanır. İstilik hadisələri baxımından zəif endotermik proseslər baş verir.

İkinci temperatur oblastında  $180 \leq T \leq 380^\circ\text{C}$  intervalında TG əyrisində tədricən çəki itkisi baş verir. Bu prosesin baş verməsinə səbəb interkalasiya olunmuş mis ionlarının çıxması ilə izah olunur. DTA əyrisində yüngül istilik hadisələri görünür ki, bu da faza dəyişikliklərini göstərir və bu oblastda aktivləşmə enerjisi  $E_a=1.69$  mC/mol olmuşdur.

Üçüncü temperatur oblastında  $380 \leq T \leq 540^\circ\text{C}$  intervalında kəskin çəki itkisi baş verir. Eyni zamanda DTA əyrisində güclü endotermik pik görünür. Bu mərhələ əsas termik dekompozisiya ilə bağlıdır və səviyyənin aktivləşmə enerjisi  $E_a=1.34$  mC/mol-dur.

Dördüncü temperatur oblastında  $T > 540^\circ\text{C}$  olduqda çəki sabitləşir, yəni artıq uçan komponentlər qalmayıb. Bu proses termostabil qalıq fazanın qaldığını göstərir və oblastın aktivləşmə enerjisi  $E_a=1.14$  mC/mol olmuşdur. İkinci nümunə üçün istilik udulmasının qiyməti  $\Delta H=14.36$  J/g olmuşdur.

DTA təsvirlərindən görünür ki, mis ionları ilə interkalasiya olunmuş GaSe monokristalında kristalın faza keçid temperaturu dəyişmiş və DTA əyrisindəki keçid pikləri zəiflətdiyi halda, TG əyrisində termik parçalanmanın daha kəskin və intensiv şəkildə getməsinə səbəb olmuşdur.



Şəkil 3. Differensial skanedici kalorimetriyanın (DSC) temperaturdan asılılığı

Şəkil 3-də DSC-nin temperaturdan asılılığı 0-600°C intervalında tədqiq edilmişdir. DSC analizləri əsasında alınan nəticələr göstərir ki, Cu ilə interkalasiya GaSe kristallarının istilik xassələrini nəzərəcarpacaq dərəcədə dəyişir. Belə ki, təmiz GaSe nümunəsində istilik axınının yüksək olması



fononların kristal daxilində sərbəst yayılması ilə əlaqədardır. Lakin Cu ilə interkalasiya nəticəsində laylararası oblasta daxil olan mis ionları kristal strukturunda lokal pozuntular və defektlər yaradaraq fononların saçılmasını artırır. Bu isə istilik axınının zəifləməsinə və istilik enerjisinin daha az effektiv şəkildə daşınmasına səbəb olur.

Burada nəzərə almaq lazımdır ki, mis ionlarının metal olması və yüksək istilik keçiriciliyinə malik olması onun interkalasiya olunmuş formada da bu xassəni qoruyacağı anlamına gəlmir. Əksinə, interkalasiyadan sonra yaranan fonon-defekt qarşılıqlı təsirləri istilik yayılmasını məhdudlaşdırır. Ədəbiyyatda da bu cür interkalasiyanın fonon dinamikasına təsir edərək istilik keçiriciliyini zəiflətməsi qeyd olunur [11–13].

Beləliklə, alınan DSC nəticələri göstərir ki, Cu ionlarının interkalasiyası GaSe kristallarının istiliklə bağlı reaksiyalarını ləngidir və bu da sistemin istilik tarazlığına təsir edən mühüm faktor kimi çıxış edir.

### YEKUN NƏTİCƏ

Kristalın DTA təsvirlərinin müqayisəli təhlili göstərir ki, interkalasiya prosesi GaSe kristalının termal davranışında nəzərəçarpacaq dəyişikliklərə səbəb olmuşdur. Belə ki, interkalasiyadan öncə təxminən 330 °C temperaturda baş verən fazalararası keçidə uyğun aydın və xarakterik endotermik pik müşahidə olunurdu. Lakin mis atomlarının kristal quruluşuna interkalyasiyasından sonra bu pik ya tamamilə itməyə meylli olmuş, ya da əhəmiyyətli dərəcədə zəifləyərək termoqrafik əyridə nəzərəçarpmaz hala gəlmişdir ki, bu da kristalın daxili quruluşunda və enerji səviyyələrində baş verən dəyişikliklərlə əlaqələndirilə bilər.

Bundan əlavə interkalasiyadan əvvəl kütlə itkisi 500–560 °C temperatur intervalında nisbətən tədricən baş verirdisə, interkalasiyadan sonra bu proses daha dar temperatur aralığında – əsasən 540–560 °C arasında müşahidə olunur və daha kəskin xarakter daşıyır. Bu dəyişikliklər interkalasiya nəticəsində nümunədə yeni fazaların əmələ gəlməsi, kristalın termal sabitliyinin dəyişməsi və yüksək temperaturda uçucu komponentlərin ayrılmasının asanlaşması ilə əlaqələndirilə bilər. Ümumilikdə, aparılan DTA təhlili interkalasiya prosesinin kristal struktura və onun istiliklə bağlı xassələrinə təsir etdiyini açıq şəkildə nümayiş etdirmişdir.

Diferensial skanedici kalorimetriya (DSC) nəticələri göstərdi ki, təmiz GaSe kristallarında istilik axını temperaturun artması ilə birlikdə kəskin şəkildə yüksəlir və təxminən 570–590 °C intervalında maksimuma çatır. Bu davranış materialda baş verən faza keçidləri ilə izah oluna bilər. Mis atomları ilə interkalasiya olunmuş GaSe(Cu) nümunəsində isə istilik axını dəyəri bütün temperatur diapazonu üzrə əhəmiyyətli dərəcədə aşağı səviyyədə qalır və daha zəif artım nümayiş etdirir. Bu, interkalasiyanın materialın istiliklə qarşılıqlı təsirinə və istilik saxlama qabiliyyətinə təsir etdiyini göstərir.

### ƏDƏBİYYAT

1. Youbao, N. Growth and quality of gallium selenide (GaSe) crystals / Youbou N., Haixin W., Changbao H. [et al.] // Journal of Crystal Growth, Volume 381, 2013, p.10-14.
2. Kolesnikov, N.N. Influence of growth conditions on microstructure and properties of GaSe crystals/ Kolesnikov N.N., Borisenko E.B., Borisenko D.N. [et al.] // Journal of Crystals Growth, Volume 300, Issue 2, 2007, p.294-298.
3. Sakr G.B. Optical and electrical properties of GaSe thin films // Materials Science and Engineering: B, Volume 138, Issue 1, 2007, p. 1-6.



4. Zhou, J. Layered Intercalation Materials / Zhou J., Lin Z., Ren H. [et al.] // Advanced Materials, Volume 33, Issue 25, 2021.
5. Julien C. Electrical and Optical Properties of Intercalated In-Se Layered Materials // Intercalation in Layered Materials, NSSB, vol 148, p.159-160.
6. Saroj M., Payal R. Differential thermal analysis // Analytical Methods in Chemical Analysis: An Introduction, 2023, p.169-176.
7. Mədətov, R.S. CuTlSe birləşməsinin kristal quruluşu və diferensial termik analizi / Mədətov R.S., Bəylərov Q.B., Məmişova R.M. [et al.] // AMEA-nın Xəbərləri, № 5, 2020, s.54-57.
8. Mirzayev, M.N. Influence of gamma irradiation on the surface morphology, XRD and thermophysical properties of silicide hexaboride / Mirzayev M.N., Mehdiyeva R.N., Garibov R.G. [et al.] // Modern Physica Letters B, 32,1850151, 2018.
9. Sharda, S. Thermal stability and crystallization kinetics of quaternary Sb-Se-Ge-In chalcogenide glasses / Sharda S., Sharma N., Sharma P. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, Volume 611, 2014, p. 96-99.
10. Zaludova, M. Study of DTA method experimental conditions and of their influence on obtained data of metallic systems / Zaludova M., Smetana B., Zlá S. [et al.] // METAL 2012 - Conference Proceedings, 21st International Conference on Metallurgy and Materials, 2012, p. 640 – 645.
11. Li B. Intercalation-driven tunability in two-dimensional layered materials: Synthesis, properties, and applications / Li B., Zheng L., Gong Y. [et al.] // Materials Today, Volume 81, 2024, p. 118-136.
12. Xiong F. Tuning electrical and interfacial thermal properties of bilayer MoS<sub>2</sub> via electrochemical intercalation / Yalon E., McClellan C., Zhang J. [et al.] // Nanotechnology Volume 32, Number 26, 265202, 2021, p.1-10. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abe78a>
13. Wu Y. Electrostatic gating and intercalation in 2D materials. / Li D., Wu C., Hwang H. [et al.] // Materials, Nature Reviews, Volume 8, 2023, p.41-53.

## INVESTIGATION OF STRUCTURAL CHANGES IN INTERCALATED GaSe CRYSTALS BY DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

R.S. Madatov, L.E. Sadigli, R.M. Mamishova, G.I. Muradova

The conducted study revealed that the intercalation of copper ions into p-type GaSe layered monocystals has a significant impact on the material's thermal properties. Comparison of DTA analyses showed that the characteristic interphase transition peak observed around 330 °C before intercalation almost disappears after intercalation, indicating substantial structural changes in the crystal. Furthermore, while mass loss occurred gradually over a wide temperature range before intercalation, it was observed to be much sharper and more intense within the 540–560 °C range after intercalation. These results demonstrate that intercalation decreases the thermal stability of the crystal, leads to the formation of new phases or weakly bonded regions within the structure, and increases sensitivity to thermal processes. Thus, the findings confirm that intercalation is a critical tool for tuning the functional properties of GaSe crystals and lay the groundwork for further research in this direction.

**Keywords:** *Thermogravimetric analysis, scanning calorimetry, activation energy*



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ GaSe МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Р.С. Мадатов, Л.Е. Садыглы, Р.М. Мамишова, Г.И. Мурадова

Проведённые исследования показали, что интеркаляция ионов меди в р-типа слоистые монокристаллы GaSe оказывает значительное влияние на термические свойства материала. Сравнительный анализ ДТА продемонстрировал, что характерный пик межфазного перехода, наблюдаемый при температуре около 330 °С до интеркаляции, практически исчезает после интеркаляции, что указывает на существенные изменения в кристаллической структуре. Кроме того, если до интеркаляции потеря массы происходила постепенно в более широком температурном интервале, то после интеркаляции этот процесс наблюдался значительно резче и интенсивнее в диапазоне 540–560 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что интеркаляция снижает термическую стабильность кристалла, приводит к формированию новых фаз или слабо связанных областей в структуре и повышает чувствительность к термическим воздействиям. Таким образом, полученные данные подтверждают, что интеркаляция является важным инструментом для регулирования функциональных свойств кристаллов GaSe и создаёт основу для дальнейших исследований в данном направлении.

**Ключевые слова:** *Термогравиметрический анализ, сканирующая калориметрия, энергия активации*