

УДК621.315.548.592

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
В ТЕЛЛУРИДАХ ТИПА  $Cu_{1-x}M_yFeTe_2$  (M-Ni, Co; x=0; 0,75; y=0,125)**

**С.С. РАГИМОВ, С.К. ОРУДЖЕВ, Ш.С. ИСМАИЛОВ, Г.Г. ГУСЕЙНОВ**

*Институт Физики НАН Азербайджана  
Баку, 370143, пр.Г.Джавида, 33*

Были исследованы коэффициент Холла (R), термоэдс ( $\alpha$ ), электропроводность в поликристаллических образцах  $Cu_{1-x}M_yFeTe_2$ . Установлено, что проводимость осуществляется двумя типами носителей заряда. Рост концентрации электронов с температурой приводит к некоторой компенсации их на акцепторных уровнях, что ведет к росту R и  $\alpha$ . Дальнейшая сильная компенсация электронов ведет к уменьшению R и  $\alpha$  вплоть до смены их знака.

**ВВЕДЕНИЕ**

Халькопирит –  $CuFeS_2$  и его химические аналоги (селениды, теллуриды) близкие по размерам тетраэдрических катионов - обширная группа полупроводниковых соединений, которая привлекает исследователей своими разнообразными свойствами.

Следует отметить, что из-за недостаточности полученных результатов к настоящему времени не все вопросы относительно структурообразования и обнаруженные физико-химические явления нашли свое объяснение.

В работе [1] указывается, что согласно результатам магнитных исследований в температурном интервале 10÷200К  $CuFeTe_2$  является типичным парамагнетиком. Авторы работы [2], в свою очередь показали, что в интервале температур 60÷120К имеет место спин-стекло переход. Положение усложняется тем, что бесщелевое состояние проявляется в парамагнитной фазе, где применение зонной теории для описания спектра представляется трудным. В работе [3] утверждается, что образец  $CuFeTe_2$  является двухфазным, а однофазное состояние реализуется только при стехиометрии  $Cu_{1,13}Fe_{1,22}Te_2$ . Однако, проведенные нами рентгеноструктурные исследования процесса структурообразования [4-5] в этой системе показывают, что при прямом синтезе  $CuFeTe_2$  образуется тетрагональная фаза, структура которой соответствует разновидностям структуры халькопирита с пониженной симметрией подобно  $CuFeSe_2$  [6],  $Cu_3AsS_4$  [7] и  $Cu_2FeSnS_4$  [8] и дефектным структурам типа халькопирита – полупроводникам типа  $A^{II}B_2^{III}X_4$  [9]. Таким образом, можно констатировать, что совокупность результатов и их интерпретация недостаточны для объяснения обнаруженных трудностей и необходимо наличие дополнительных экспериментов по транспортным данным  $CuFeTe_2$  и подобным им объектам.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

1. Синтез и рентгенографическое исследование  $CuFeTe_2$ ,  $Cu_{0,75}Ni_{0,125}FeTe_2$  и  $Cu_{0,75}Co_{0,125}FeTe_2$ .

Синтез  $CuFeTe_2$  и его аналогов с Ni, Co осуществлен с использованием металлов и теллура чистоты не менее 99,99. Металлы предварительно очищались от возможной окисной пленки путем пропускания через них отфильтрованного

палладием водорода при температуре  $\sim 823\text{K}$ . Затем необходимое количество элементов, соответствующее каждому составу, помещали в стеклоуглеродные тигли марки СУ-2500 для предотвращения взаимодействия металлов с кварцем-реактором. После предварительной откачки ампулы были заполнены аргоном, вакуумированы до  $10^{-2}\text{Па}$  и запаяны.

Синтез проводили нагреванием содержимого ампул ( $5\div 7\text{г}$ ) в наклонной ( $\sim 15^\circ$ ) печи при температурах  $1253\div 1273\text{K}$  в течение  $2\div 2,5$  часов. Затем расплавы охлаждали до  $773\text{K}$  и выдерживали при этой температуре в течение 30 часов.

Все три синтезированные составы оказались компактными образованиями серо-стального цвета с четко наблюдаемыми блочными агрегатами слоистого характера.

Полученные образцы подвергались рентгенографическому анализу на ДРОН-2.0 (Cu  $K_\alpha$  -излучение, Ni – фильтр) при режиме 35kV, 10mA. В пределах  $0,5 < 2\theta < 65^\circ$  были зафиксированы 15, 18 и 19 четких дифракционных отражений для Fe, Ni, Co аналогов, соответственно. Полученные дифракционные картины оказались почти идентичными с незначительной разницей интенсивностей рефлексов и углов отражения.

Были рассчитаны межплоскостные расстояния (d), определены их индексы (hkl) и параметры решеток. Из-за идентичности рентгендифракции в Таблице 1 приведены результаты расчета для одного из них -  $\text{Cu}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{FeTe}_2$ . Анализ полученных данных и расчетные показатели указывают на то, что все три состава образуют изоструктуру на базе тетрагональных разновидностей халькопирита с пониженной симметрией. Рассчитанные параметры тетрагональной решетки следующие:  $a=6,035\text{Å}$   $c=12,071\text{Å}$ , Пр.гр  $R\bar{4}22$  для  $\text{CuFeTe}_2$ ;  $a=6,032\text{Å}$   $c=12,069\text{Å}$ , Пр.гр  $R\bar{4}2c$  для  $\text{Cu}_{0,75}\text{Co}_{0,125}\text{FeTe}_2$  и  $a=6,018\text{Å}$   $c=12,036\text{Å}$ , Пр.гр  $R\bar{4}2c$  для  $\text{Cu}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{FeTe}_2$ .

**Таблица 1.**

Рентгенографические данные  $\text{Cu}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{FeTe}_2$

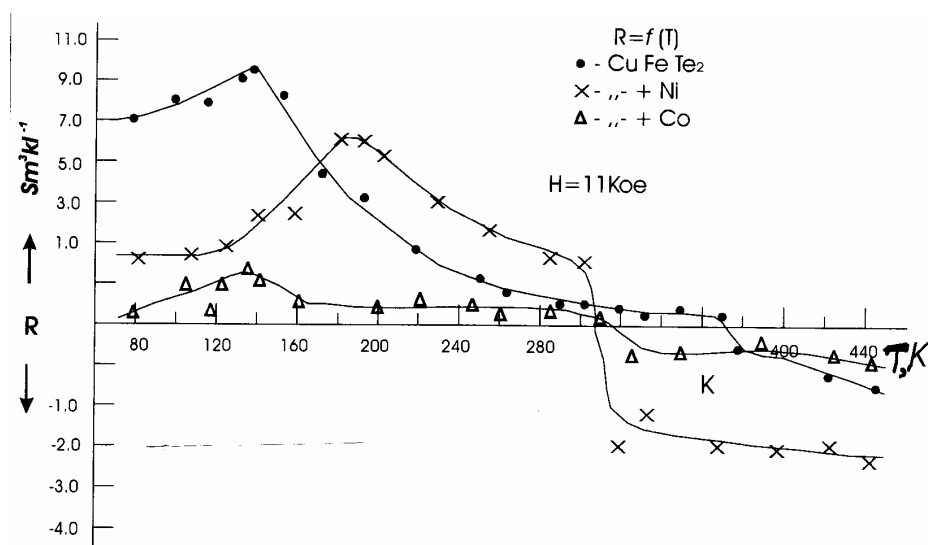
№	$d_{\text{эксп}}$	$I/I_0$	hkl	№	$d_{\text{эксп}}$	$I/I_0$	hkl
1	6,017	100	002	11	2,067	22	214
2	5,422	15	101	12	2,032	80	006
3	3,327	40	103	13	1,907	15	310
4	3,019	90	004	14	1,844	22	311
5	2,823	30	202	15	1,720	8	313
6	2,765	40	212	16	1,690	15	321
7	2,681	10	211	17	1,532	7	323
8	2,521	12	114	18	1,500	60	008
9	2,392	5	203	19	1,417	12	330
10	2,121	15	220				

## 2. Исследование кинетических коэффициентов $\text{Cu}_{0,75}\text{Ni}_{0,125}\text{FeTe}_2$ и $\text{Cu}_{0,75}\text{Co}_{0,125}\text{FeTe}_2$ .

Проведены исследования температурных зависимостей коэффициентов Холла (R), термоэдс ( $\alpha$ ), электропроводности ( $\sigma$ ) в образцах  $\text{CuFeTe}_2$  и замещенных с атомами Ni и Co типа  $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_y\text{FeTe}_2$  ( $80\div 450\text{K}$ ).

Измерения проводились на поликристаллических образцах с учетом того, что в процессе кристаллизации этих материалов происходит распад состава и получается фаза в виде слоистых монокристаллов в структуре тетрагональной субъединицы ( $a=3,88\text{\AA}$   $c=6,06\text{\AA}$ , Пр.гр P4/nmm) с избытком и примитивная тетрагональная фаза с дефицитом металлов [5].

На Рис.1. приведены температурные зависимости  $R(T)$  для  $\text{CuFeTe}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{FeTe}_2$  и  $\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.125}\text{FeTe}_2$ . Нетрудно заметить, что температурные зависимости  $R$  проходят через максимум при 130К, далее уменьшаясь по значению проходят через точку инверсии, меняя при этом тип проводимости при  $\sim 370\text{K}$   $\text{CuFeTe}_2$  и  $\sim 300\text{K}$  для замещенных образцов. При замещении части атомов меди никелем, с сохранением баланса валентности, положение максимума смещается в сторону высоких температур ( $\sim 200\text{K}$ ) с незначительным уменьшением значения максимума. А в случае замещения атомов меди кобальтом положение максимума не меняется, а значение максимума резко уменьшается ( $\sim 20$  раз).



**Рис. 1.**

Температурные зависимости  $R(T)$   $\text{CuFeTe}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{FeTe}_2$  и  $\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.125}\text{FeTe}_2$ .

На Рис.2. представлены температурные зависимости термо-эдс исследованных образцов. Как видно из рисунка  $\alpha(T)$  проходит через максимум как для образца  $\text{CuFeTe}_2$ , так и для замещенных образцов. Как и в случае  $R(T)$  замещение атомами Ni и Co приводит к уменьшению значения  $\alpha$  и смещению положения максимума. При  $\sim 375\text{K}$  в  $\text{CuFeTe}_2$  меняется тип проводимости. Как видно из Рис.2 в образцах типа  $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_y\text{FeTe}_2$  происходит смещение точки инверсии в сторону низких температур:  $\sim 320\text{K}$  (Co),  $\sim 290\text{K}$  (Ni).

Анализируя полученные экспериментальные данные, следует отметить, что в работе [1] на кривой  $R(T)$  никаких особенностей (прохождение через максимум) не было обнаружено, хотя тенденция к инверсии знака была, а в интервале  $100\div 300\text{K}$  в работе [1] экспериментальные данные отсутствуют. Для подтверждения полученных экспериментальных данных нами дополнительно было проведено исследование термо-эдс.

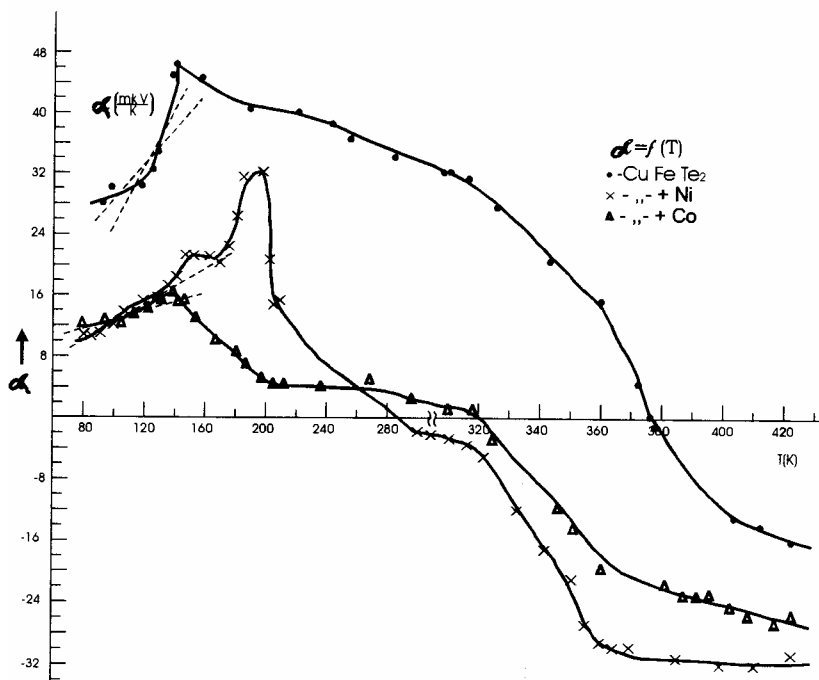


Рис. 2.

Температурные зависимости термо э.д.с. ( $\alpha$ ) образцов типа  $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{FeTe}_2$ .

Температурные зависимости  $R$  и  $\alpha$  свидетельствуют о том, что в проводимости участвуют два типа носителей заряда. Низкое значение  $R$  ( $R > 0$ ) указывает на возможность существования высокой концентрации акцепторов, которые могут образовать подзоны, по которым осуществляется  $p$ -тип проводимости при  $T < 100\text{K}$ . Рост концентрации электронов ( $n_e$ ) с температурой начиная с  $\sim 120\text{K}$  приводит к частичной компенсации акцепторных состояний, приводящей к уменьшению концентрации электронов и, как следствие, к росту  $\alpha$  и  $R$ . Дальнейший рост  $n_e$  с температурой вызывает сильную компенсацию акцепторных состояний, значительному уменьшению концентрации дырок проводимости и росту свободных электронов и тем самым сильному уменьшению  $R$  и  $\alpha$  вплоть до инверсии знака.

Возникает естественный вопрос: чем обусловлен такой характер поведения  $R$  и  $\alpha$ ? Для объяснения этого факта имеется два подхода:

- либо это связана с двухфазностью исследуемых образцов,
- либо с высокой степенью дефектности их структуры.

Основанием появления отмеченных подходов послужили следующие факты. Как это указано выше авторы работ [2,3] считают, что  $\text{CuFeTe}_2$  является двухфазным, а монофазному состоянию отвечает состав  $\text{Cu}_{1.13}\text{Fe}_{1.22}\text{Te}_2$ . Отметим сразу, что это утверждение вызывает сомнения, поскольку рентгенодифракционная картина этого состава и  $\text{CuFeTe}_2$  не отличаются друг от друга [5]. С другой стороны, указанный состав не отвечает правилу баланса валентности и при кристаллизации его из расплава, по методу Бриджмена, он распадается на две части с избытком и дефицитом металлов с выделением части атомов Te из состава [5]. Отметим и то, что инверсия знака и прохождение через максимум на температурных зависимостях коэффициента Холла и термо-эдс имеет место для

других тройных соединений  $\text{AgFeTe}_2$ ,  $\text{AgSbTe}_2$ ,  $\text{AgBiTe}_2$  [10]. Но аномальное поведение  $R(T)$  и  $\alpha(T)$  в этих соединениях непосредственно связано с присутствием четко установленного, в виде второй фазы  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . А в наших исследованиях не в термограмме записи синтеза и не в рентгенографических анализах не обнаружены  $\text{Cu}_2\text{Te}$  или же  $\text{NiTe}$ ,  $\text{CoTe}$ . Таким образом, можно утверждать, что обнаруженная нами аномалия непосредственно связана с образованием структуры разновидностей халькопирита подобно типам  $\text{CuFeSe}_2$  и другим аналогам [6-9]. Следует также отметить, что обнаруженные некоторыми авторами большие степени дефектности в  $\text{CuFeTe}_2$  типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  относятся к монокристаллам  $\text{CuFeTe}_2$ , в которых металлы Cu и Fe заполняют двукратные положения, статистически образуя позиционные дефекты.

1. A.A.Vaipolin, S.A.Kijaev, I.V.Kradinova, A.M.Polubotko, V.V.Popov, V.D.Prochukhan, V.Yu. Rud, V.E. Skorinkin, *J. Phys.: Condens. Mater.*, **4** (1992) 8035.
2. I.V.Kradinova, A.M.Polubotko, V.V.Popov, V.D.Prochukhan, V.Yu.Rud, and V.E.Skorinkin, *Semicond. Sci. Technol.*, **8** (1993) 1616.
3. A.-M.Lamarche, J.C.Wulley, G.Zamarche, I.P.Swainson, T.M.Holden, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **186** (1998) 121.
4. Ф.Ю.Алиев, Г.Г.Гусейнов, А.И.Джаббаров, С.К.Оруджев, *Физика НАН Азербайджана*, **4** №2 (2000) 58.
5. А.И.Наджафов, С.К.Оруджев, О.З.Алекперов, Г.Г.Гусейнов, *Изв. НАН Азербайджана*, **XXII** №5 (2002) 81.
6. J.Lamazares, F.Gonzales-Jimenez, E.Jaimes, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **104-107** (1992) 997.
7. R.V.Gaines, *Amer.Min.*, **42** №11-12 (1957) 766.
8. S.R.Hall, J.T. Szymanski, J.M.Stewart, *Can. Minerol.*, **16** (1978) 134 .
9. Н.А.Горюнова, Сложные алмазоподобные полупроводники, Изд. «Советское радио», М. 1968. 265 с.
10. С.А. Алиев, С.С. Рагимов, *Неорганические материалы*, **28** №2 (1992) 329.

**$\text{Cu}_{1-x}\text{M}_y\text{FeTe}_2$  (M-Ni, Co; x=0; 0,75; y=0,125) TIPLI TELLURİDLƏRİN KINETİK ƏMSALLARININ TƏDQIQI**  
**S.S.RƏHİMOV, S.K.ORUJOV, Ş.S.İSMAYİLOV, Q.Q.HÜSEYNOV**

$\text{Cu}_{1-x}\text{M}_y\text{FeTe}_2$  tərkibi polikristal nümunələrdə Hall ( $R$ ), termo-e.h.q. ( $\alpha$ ), elektrikkeçirmə ( $\sigma$ ) əmsallarının temperatur asılılıqları ( $80\div 450\text{K}$ ) tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, keçirijilik prosesində iki tip yükdaşıyıcıları (p,n) iştirak edir. Temperaturdan asılı olaraq elektronların konsentrasiyasının  $n_c$ -nin sonrakı artımı akseptor səviyyələrinin qüjli sürətdə kompensasiyasını təmin etməklə yanaşı, həm də  $R$  və  $\alpha$ -nın əsaslı azalmasına və işarənin unversiyasına gətirib çıxarır.

**THE INVESTIGATIONS OF KINETICS COEFFICIENT OF TELLURIDS TYPE**  
 **$\text{Cu}_{1-x}\text{M}_y\text{FeTe}_2$  (M-Ni, Co; X=0; 0,75; Y=0,125)**

**S.S. RAGIMOV, S.K.ORUJOV, Sh.S.ISMAYILOV, G.G.HUSEYNOV**

The temperature dependence of the coefficient of Hall ( $R$ ), thermo-e.h.r. ( $\alpha$ ), electrical conductivity ( $\sigma$ ) of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_y\text{FeTe}_2$  polycrystal samples was investigated. It was find, that there are 2 type of charge carriers in condition. The rise of electron concentration (n) with temperature brings to some compensation of their acceptor level and as the result  $\alpha$  and  $R$  are increases.

The following rise of the temperature brings to the increase of n and large compensation of acceptor levels and reduces to the decrease of  $R$  and  $\alpha$  until to inversion of their signs.

Редактор: М.Алиев