

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$

С.С.РАГИМОВ, Дж.ХАСАНИ БАРБРАН, С.К.ОРУДЖОВ, Г.Г.ГУСЕЙНОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 33*

В системе Cu-Fe-Se получено новое полупроводниковое соединение состава $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ с магнитным ионом Fe. Определены параметры кристаллической решетки: $a=8,169$; $b=8,238$; $c=12,052\text{Å}$; $V=811,15\text{Å}^3$, $D_x=6,23$ г/см³, пр.гр. Pnma, $Z=8$. Установлено, что кристаллическая структура $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ -изоморфна со структурой анилита- $\text{Cu}_7\text{S}_4=\text{Cu}_{3.5}\text{S}_2$. Измерены электропроводность, термо.э.д.с, коэффициент Холла и теплопроводность в температурном интервале 80-300К. Установлено, что $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ обладает электронным типом проводимости с концентрацией $n=5\cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$ при 80К.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что халькопирит- CuFeS_2 и его структурные аналоги типа $A^I B^{III} X_2^{VI}$ имеют уникальные оптические, электрические и магнитные свойства [1-3]. Среди них CuFeSe_2 , как магнитный полупроводник, является перспективным материалом с точки зрения его возможного применения в различных областях электроники [3-5] и представляет интерес исследование фазообразования в системе CuFeSe_2 .

Ранее, при попытке выращивания монокристаллов селенового аналога халькопирита из газовой фазы с участием кристаллического I_2 , как транспортера, авторами [6,7] было обнаружено образование четырех типов кристаллов:

- 1) CuFeSe_2 со структурой халькопирита пр. гр. $I\bar{4}2d$
- 2) CuFeSe_2 со структурой дефектного халькопирита пр.гр. $P\bar{4}2c$
- 3) $\text{Cu}_{2-x}\text{I}_2$ со структурой типа сфалерита, пр.гр. $F\bar{4}3m$
- 4) мелкие пластинчатые монокристаллы неизвестного состава ромбической сингонии. Химический анализ этих пластинчатых кристаллов методом EDXA показал, что они состоят из $54,5\pm 3\%$ атомных процентов Cu; $10,02\pm 0,8\%$ Fe и $35,5\pm 4,2\%$ Se. Приведенные значения химического состава соответствуют стехиометрии $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$.

Настоящая статья посвящена рентгенографическому исследованию структуры и электрических свойств кристалла $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$.

СИНТЕЗ $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$

Синтез $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ был проведен прямым сплавлением исходных элементов, взятых в стехиометрическом соотношении с чистотой не менее 99,998%. Медь и железо предварительно очищались от окисной пленки путем пропускания через них водорода при температуре 820-880К.

Необходимое количество взятых по стехиометрии элементов было помещено в стеклоуглеродный тигель марки Су-2500, а затем в кварцевую трубку. Проведение синтезов в стеклоуглеродных тиглях позволило предотвратить взаимодействие металлов с кварцем, приводящее к загрязнению синтезируемого материала окислами. Затем, после предварительной откачки, ампулы заполнялись аргоном, после чего вакуумировались до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ мм.рт.ст. и запаивались.

Синтез $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ проводили нагревом содержимого ампулы в наклонной на 15° печи по методике [8]. Ампула нагревалась до 1250К по ступенчатой схеме

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ (через 250К с нагревом по 0,5 часов на каждой ступени) и выдерживалась в течение 2,5 часов, затем охлаждалась до 770К для отжига при этой температуре в течение 10 суток. После отжига образцы охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. Синтезированный поликристаллический слиток $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ оказался монолитным и имел чугуно-серый цвет.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Рентгенографическое исследование проведено на поликристаллах на порошковом автодифрактометре типа D-8 на CuK_α -излучении с Ni-овым фильтром. Это было необходимо для сравнения рентгендифракционных данных исследуемого $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ (приведенных в таблице) с аналогичными данными соединений системы Cu-Se [9]. Известно, что согласно диаграмме состояния системы Cu-Se наряду с другими фазами образуется и фаза состава Cu_3Se_2 [10]. Поэтому сначала сравнивали полученные экспериментальные межплоскостные расстояния и их интенсивности с данными Cu_3Se_2 , предположив, что в структуре умангита, как и в других сульфидных структурах, имеется много вакантных дефектов тетраэдрического и октаэдрического вида, и дополнительные атомы Fe свободно могут локализоваться в них без нарушения симметрии решетки. Однако, индифференцировка межплоскостных расстояний $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ на основе параметров решетки Cu_3Se_2 не дала положительных результатов. Поэтому сравнили эти данные с данными соединения Cu_7S_4 -анилита [11]. Сравнение показало, что полученные межплоскостные расстояния (d) в полном объеме однозначно индифференцируются.

Рассчитанные значения параметров ромбической решетки следующие: $a=8,169$; $b=8,238$; $c=12,052\text{\AA}$; $V=811,15\text{\AA}^3$, $D_x=6,23$ г/см³, пр.гр.Pnma, Z=8.

Известно, что в кубически плотноупакованной структуре анилита- Cu_7S_4 [11] атомов Cu пять сортов. Два из них в тетраэдрических, а три в треугольных координациях. Поскольку для атомов Fe тройная координация почти не встречается, можно предположить, что они распределены в решетке либо в тетраэдрически координированных позициях атомов меди, либо в вакантных тетраэдрических позициях.

Таким образом установили, что исследуемое соединение образует структуру, изоморфную с Cu_7S_4 . Некоторые отличия в параметрах решетки связаны с замещением атомов S(1.82 \AA) атомами Se(1.93 \AA).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Проведено исследование электрических свойств таких, как электропроводимость (σ), термо.э.д.с (α), коэффициент Холла (R) и теплопроводность (κ) поликристаллического $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ в температурном интервале 80-350К.

Полученные экспериментальные результаты представлены на Рис.1. Исходя из данных эффекта Холла и термо.э.д.с, характер, проводимость $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ соответствует электронному типу проводимости. Концентрация носителей заряда, рассчитанная по данным коэффициента Холла, соответствовала значению $n=5 \cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$ (80К). Значение коэффициента Холла с температурой уменьшается. При 300К концентрация носителей заряда соответствует $n \sim 8 \cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$. Как видно из Рис.1, с ростом температуры электропроводность увеличивается. Такой температурный ход электропроводности и коэффициента Холла можно объяснить, предположив, что в запрещенной зоне $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ существуют донорные уровни вблизи дна зоны проводимости. С ростом температуры электроны с этих энергетических уровней переходят в зону проводимости. При этом температурный ход коэффициента термо.э.д.с замедляется, а электропроводимость, соответственно, увеличивается.

На Рис.1 также представлена и температурная зависимость теплопроводности k . Как видно, $k(T)$ практически не меняется в исследованном интервале температур. Электронная доля теплопроводности, определенная по закону Видемана-Франца, оказалась слишком низка по сравнению с общей теплопроводностью. Это дает возможность принять общую теплопроводность как решеточную.

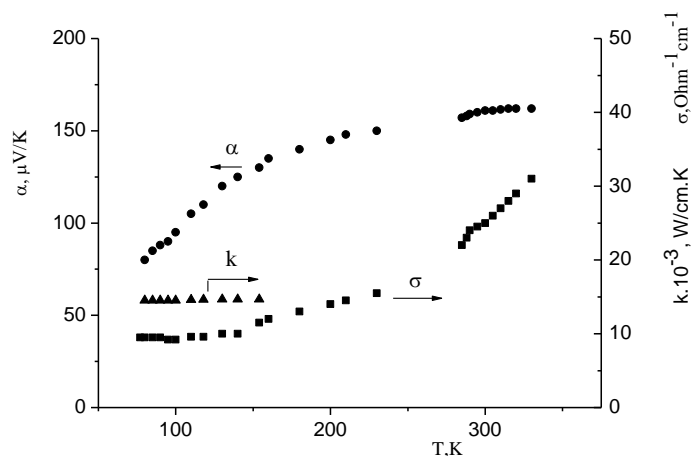


Рис.1.

Температурные зависимости электропроводности (σ), термо.э.д.с (α) и теплопроводности (k) $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$.

Таким образом, установлено, что в системе Cu-Fe-Se формируется новая промежуточная фаза $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ с ромбической структурой, обладающая n-типом проводимости с концентрацией $n=5 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ (при 80K).

Таблица.

Рентгенографические данные $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ (автодифрактометр D-8, $\text{CuK}\alpha$ -излучение)

№	2θ	$d_{\text{экс}}$	I/I_0	hkl	$d_{\text{расч}}$
1	13.018	6.7952	53.0	011	6.7999
2	25.362	3.5090	13.7	211	3.5014
3	26.169	3.4025	34.9	022	3.4000
4	26.492	3.3618	50.8	202	3.3805
5	32.884	2.7215	100.0	213	2.7230
6	38.730	2.3231	5.9	214	2.3253
7	39.716	2.2676	16.7	033	2.2666
8	40.143	2.2445	11.1	231	2.2392
9	42.972	2.1031	4.9	224	2.0890
10	43.943	2.0588	84.1	040	2.0595
11	44.320	2.0422	83.6	400	2.0423
12	49.866	1.8273	48.2	043	1.8325
13	51.716	1.7662	18.3	135	1.7681
14	59.452	1.5535	10.9	217	1.5573
15	60.998	1.5178	12.0	520	1.5187
16	68.856	1.3625	9.8	600	1.3615
17	70.275	1.3384	7.2	062	1.3384
18	80.908	1.1872	4.1	624	1.1879
19	82.486	1.1684	6.4	633	1.1671
20	89.654	1.0927	6.2	266	1.0921
21	91.018	1.0798	7.0	546	1.0793
22	93.721	1.0556	2.8	732	1.0574
23	96.811	1.0300	1.9	080	1.0298
24	98.729	1.0151	1.6	082	1.0150

1. J.L.Shay, J.H. Werniek., *N.Y.:Pergamon Press*, (1975) 244.
2. G.D.Body, H.M.Kasper, *J.H.McFee, F.G.Storz., IEEEJ.Quantum. Electron*, **8** (1972) 900.
3. T.Teranish., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16** (1961) 1881.
4. T.Oguchi, K.Sato, T.Teranishi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48** (1980) 123.
5. И.В.Боднарь., *Журнал Неорганической химии*, **38** (1993) 2058.
6. А.И.Наджафов, Г.Г.Гусейнов, Т.С.Мамедов, Л.В.Мамедов, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXII** №5 (2002) 63.
7. A.I.Najafov, G.G.Guseinov, O.Z.Alekperov, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **64** (2003) 1873.
8. Т.Л.Евстигнеева, Ю.К.Кабалов, *Кристаллография*, **46** (2001) 418.
9. Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Порецкая, и др., *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука*, (1975) 220.
10. D.J.Chakrabarti, D.E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **2** (1981) 957.
11. Kichiro Koto, Nobuo Morimoto, *Acta Cyst.*, **B26** (1970) 915.

$\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ RENGENOQRAFIK TƏDQIQI VƏ ELEKTRİK XASSƏLƏRI

S.S.RƏHİMOV, С.HASANİ BARBARAN, S.K.ORUCOV, Q.H.HÜSEYNOV

Fe ionlu $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ tərkibə malik yeni yarımkəçirici birləşmə sintez edilmişdir. Kristallik qəfəsin parametrləri təyin edilmişdir: $a=8,169$; $b=8,238$; $c=12,052\text{Å}$; $V=811.15\text{Å}^3$, $D_x=6,23\text{ q/sm}^3$, fə.qr. Pnma, $Z=8$. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ kristallik quruluşu $\text{Cu}_7\text{S}_4=\text{Cu}_{3.5}\text{S}_2$ -anilitlə izomorf quruluşa malikdir.

80-300K temperatur intervalında elektrik keçiriciliyi, termo.e.h.q, Xoll əmsalı və istilikkeçirmə ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, 80K-də $n=5\cdot 10^{19}\text{ sm}^{-3}$ konsentrasiyalı elektron keçiriciliyi mövcuddur.

ROENTGENOGRAPHIC STUDY AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CRYSTALS $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$

S.S.RAGIMOV, J.HASANİ BARBARAN, S.K.ORUJOV, G.G.GUSEINOV

A new semiconductor compound $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ with a magnetic ion Fe have been obtained in the system Cu-Fe-Se. Determined lattice parameters were: $a=8,169$; $b=8,238$; $c=12,052\text{ Å}$; $V=811.15\text{Å}^3$, $D_x=6,23\text{ g/cm}^3$, pr.gr.Pnma, $Z=8$. It has been found that the crystal structure of $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ -isomorphic with the structure anilita- $\text{Cu}_7\text{S}_4=\text{Cu}_{3.5}\text{S}_2$. The electrical conductivity, termal power, Hall coefficient and thermal conductivity have been measured in the temperature range 80÷300K.

It has been established that $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ had a type of electronic conductivity with the concentration of $n=5\cdot 10^{19}\text{sm}^{-3}$ at 80K.

Редактор: Г.Аждаров