ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 2 (2012) С. 415-418

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 2 (2012) P. 415-418

УДК 539.2:546:641

ISSN 1729-4428

Ж.І. Милян[1], О.Ю. Хижун[2]

Кристалічна структура, електричні та термоелектричні властивості тетрарних халькогенідів перехідних металів $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ (B^{II}-Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd)

[1]*Інститут фізики і хімії твердого тіла УжНУ, вул. Підгірна 46, Ужгород, 88000, Україна, e-mail: tish-zhanna@yandex.ru*
[2]*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, вул. Крижанівського 3, Київ, 03680, Україна*

У роботі досліджувались деякі електричні та термоелектричні властивості маловивчених складних тіошпінелей $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ (B^{II}-Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd). Встановлено основні параметри тетрарних сполук, особливості їх електропровідностей і значення коефіцієнта термо-ЕРС. Згідно знаку термо-ЕРС всі сполуки належать до напівпровідників n-типу провідності. Запропонована фізична модель, яка дозволяє пояснити механізм залежності питомої електропровідності від типу хімічного елементу B^{II}.

Ключові слова: тіошпінелі, кристалічна структура, електропровідність, термо-ЕРС.

Стаття поступила до редакції 03.06.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

На даний час значний інтерес проявляють собою багатокомпонентні напівпровідникові матеріали. Цей факт зумовлений тим, що прилади, виготовлені на основі простих напівпровідників, за своїми характеристиками практично досягають теоретичної межі використання. Багатокомпонентні матеріали в цьому плані мають значні переваги, оскільки їх властивості в широких межах можна змінювати за рахунок зміни компонентного складу, процентного співвідношення між компонентами, а також технології вирощування.

Синтез нових сполук є дуже актуальним питанням на даному етапі розвитку науки. Це дає можливість пошуку нових перспективних матеріалів для мікро- і оптоелектроніки, які можуть змінити вже давно відомі матеріали, такі, як кремній та германій.

Так шаруваті кристали зі структурою шпінелі SnS_2, TiS_2 і ZrS_2 мають низку властивостей, які дозволяють застосовувати матеріали на їх основі, як електрохімічні сенсори, катоди у літієвих джерелах струму. Чільне місце серед матеріалів, що використовуються в нелінійній оптиці, електронній та ІЧ-оптоелектронній техніці займають халькогеніди типу A^I_2X, B^IIX, $C^{III}_2X_3$, $D^{IV}X_2$, а також їх аналоги, які можуть утворюватися в системах A^I–B^{II}–C^{III}–X, A^I–B^{II}–D^{IV}–X, A^I–C^{III}–D^{IV}–X.

Параметри кубічної структури нормально валентних фаз складу $Cu_2B^{II}D^{IV}{}_3S_8$ (B^{II}-Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd; D^{IV}-Ti, Sn) відомі лише для тетрарних сульфідів Станиуму [1, 2]. Ці речовини володіють перспективними суперіонними властивостями з високим значенням провідності та невеликою шириною забороненої зони. Із халькогенідів перехідних 3*d*-елементів в літературі відомі тільки деякі дані для $Cu_2FeTi_3S_8$.

I. Методика експерименту

Тетрарні сполуки складу $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ (B^{II}- Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd) були синтезовані твердофазним методом у дві стадії. На першій стадії, використовували елементи високого ступеня чистоти (мідь – 99,99 ваг.%; хром – 99,99 ваг.%; марганець – 99,95 ваг.%; кобальт – 99,99 ваг.%; залізо – 99,99 ваг.%; нікель – 99,999 ваг.%; титан – 99,99 ваг.%; сірка – 99,997 ваг.%) помістили в кварцові контейнери, з шихтою поміщали в шахтні печі, де проходило повне зв'язування Сульфуру. Температура печі підвищувалась на швидкості 30 К/год до 720 К, розміщені ампули витримувались при цій температурі протягом 48 год, а потім піч нагрівають при швидкості 20 К/год до 1170 К. Після цього температуру витримують протягом 6 год, далі піч охолоджується в інерціальному режимі.

На другій стадії синтезу отримані продукти реакції перетирали в агатовій ступці до дрібнодисперсного стану і пресували в таблетки. Ампули нагрівалися в печі без проміжних зупинок до 1170 К (при 30 К/год) протягом 12 год і охолоджують до температури 870 К. Ампули відпалювались при

цій температурі протягом 250 год з подальшим загартуванням у холодній воді. Отримані зразки були використані для вивчення кристалічної структури і для дослідження фізичних властивостей [3].

Вивчення кристалічної структури тетрарних сполук проводили методом порошку. Масиви експериментальних інтенсивностей дифракційних відбить отримували на дифрактометрах ДРОН – 4-13 (CuK_α–випромінювання) і STOE STADI P (Huber Guinier камера з детектором Image Plate, AgK_α-випромінювання) в інтервалі кутів $2\theta = 10 \div 100°$ із покроковим режимом сканування 0,02 - 0,05° і експозицією 20 – 40 с. Розрахунок інтенсивностей для уточнення кристалічної структури проводили з використанням програм CSD, корегуючи параметри структури методом Рітвельда.

Для дослідження електрофізичних характеристик зразки тетрарних сполук шліфувались на склі, використовуючи суспензії абразивних порошків М20–М7 у гліцерині до розмірів 0,5 - 0,8×1,2 - 2×4 – 6 мм^3. Полірування проводили пастами на основі Al_2O_3 із послідовним зменшенням зернистості абразиву (від 0,1 μ до 0,03 μ) на полірувальниках або ж застосовуючи пасту ГОІ.

Вимірювання питомої електропровідності (σ) і коефіцієнта термо-ЕРС (α) здійснювалися на постійному сигналі стандартною чотиризондовою методикою. Використовувались прижимні голкові контакти або в окремих випадках, контакти сформовані на основі галій-індієвої евтектики. Інтервал робочої напруги становив 0 – 12 В.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Кристалічну структуру сполук вивчали методом порошку [3]. В основі структури цих сполук лежить трьохшарова найщільніша упаковка атомів Сульфуру. Характер заповнення 1/2 октаедричних і

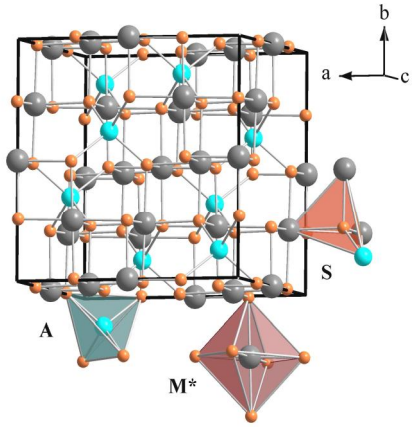

Рис. 1. Елементарна комірка структури шпінелі та координаційні многогранники атомів.

1/8 тетраедричних пустот цієї упаковки статистичною сумішшю атомів типу М – Ti + Cr (Mn, Fe, Co, Ni) і Cu відповідно спричинює явище диференціювання елементарної комірки у структурі на октанти та утворення F-кубів меншого розміру. В такій восьмикратній елементарній гратці атоми Cu знаходяться в тетраедричному оточенні атомів Сульфуру (рис. 1). Атоми статистичної суміші розміщуються в центросиметричних позиціях, а атоми S – в моноваріантних позиціях на осях 3-го порядку – 3m. Першою координатною сферою Сульфуру є деформований тетраедр. Фази $Cu2B^{II}Ti3S8$ утворюють ізоструктурний ряд. Різниця між ними з кристалохімічної точки зору у співвідношенні катіонів у межах елементарної гратки $Cu:B^{II}:Ti = 2:1:3$

Встановлено, що тетрарні купрумвмісні сульфіди перехідних 3d-елементів та Титану складу $Cu_2B^{II}Ti3S8$ (B^{II} - Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd) належать до класу нормально валентних халькогенідних шпінелей (табл. 1). [4].

Омічність контактів перевірялась зняттям вольт-амперної характеристики (ВАХ), яка носила лінійних

Таблиця 1

Кристалографічні параметри сполук $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$,
де * – об'єм елементарної комірки; ** – міжатомна відстань сполук $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$

Сполука	СТ	ПГ	*a*, нм	*V*, нм^3 *	(B^{II}(Ti)–S) **
$Cu_2CrTi_3S_8$	$MgAl_2O_4$	$Fd\bar{3}m$	0,99702(1)	0,99108(4)	0,2429(3)
$Cu_2MnTi_3S_8$			1,00353(1)	1,01063(3)	0,2450(2)
$Cu_2FeTi_3S_8$			1,00041(1)	1,00122(4)	0,2447(3)
$Cu_2CoTi_3S_8$			0,99003(2)	0,97039(6)	0,2406(3)
$Cu_2NiTi_3S_8$			0,99716(1)	0,99152(3)	0,2438(2)

Таблиця 2

Електричні властивості сполук $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$, де * – порядковий номер хімічного елемента B^{II}

Сполука	Тип провідності	α, мкВ/К	ρ, Ом·см	σ, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$	Z *
$Cu_2CrTi_3S_8$	N	28,02	0,23	4,44	24
$Cu_2MnTi_3S_8$		53,94	0,17	5,79	25
$Cu_2FeTi_3S_8$		49,83	0,11	9,18	26
$Cu_2CoTi_3S_8$		42,45	0,05	19,68	27
$Cu_2NiTi_3S_8$		40,65	0,02	51,88	28

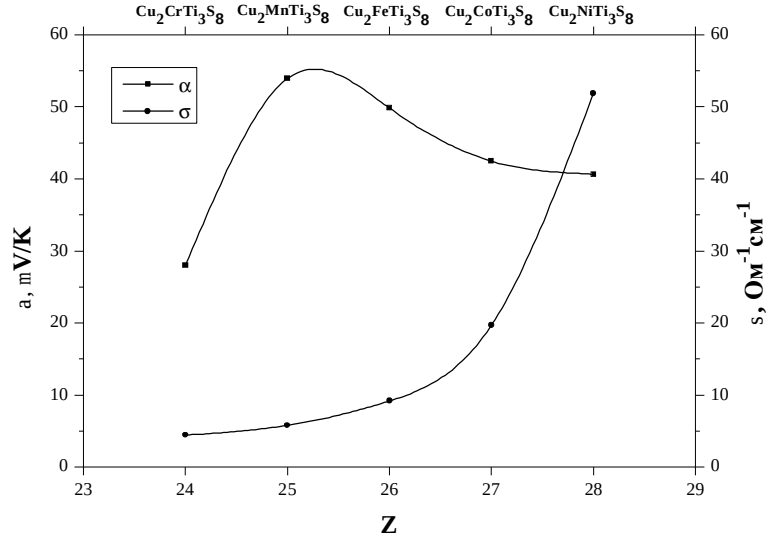

Рис. 2. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС і питомої електропровідності полікристалічних зразків $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ від порядкового номера хімічного елемента В при Т = 295 К.

характер.

Згідно знаку коефіцієнта термо-ЕРС, всі полікристали Cu2B^{II}Ti3S8 виявилися зразками n-типу провідності. В таблиці 2 наведені значення коефіцієнтів α, питомої електропровідності і питомого опору досліджуваних сполук при Т = 295 К.

На рис. 2 представлена залежність σ і α зразків $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ від порядкового номера в таблиці Менделєєва хімічного елемента B^{II} – Cr, Mn, Fe, Co, Ni, який є різним для різних сполук.

Як слідує із таблиці 2 і рис. 2, досліджувані зразки характеризуються значною провідністю n-типу при 295 К, що є не типовим для тетрарних сульфідів. Крім того, із збільшенням порядкового номера (Z) хімічного елемента B^{II} питома електропровідність зразків зростає. Хімічні елементи B^{II} – Cr, Mn, Fe, Co, Ni належать до перехідних елементів з незаповненими 3d оболонками.

Ми припускаємо, що в тетрарних сульфідах $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ може існувати провідність d-елементів по домішковій зоні, яка створена d-станами хімічного елемента BII. Така d-зона може знаходитись нижче зони провідності (рис. 3). Найбільш імовірно провідність по d-зоні буде обумовлена активаційними стрибками d-електронів між найближчими сусідніми атомами хімічного елементу BII по енергетичних станах, які знаходяться біля рівня Фермі (EF) [5].

Підтвердженням справедливості запропонованої моделі є спостережувана закономірність зростання σ із збільшенням порядкового номера елемента BII (рис. 2). Причому для елементів Cr і Mn зростання σ незначне, оскільки на d-оболонці цих елементів знаходиться однакова кількість електронів. Більш суттєве зростання електропровідності спостерігається для $Z \geq 26$ (рис. 2), що пов'язано із збільшенням заповнення d-оболонок хімічних

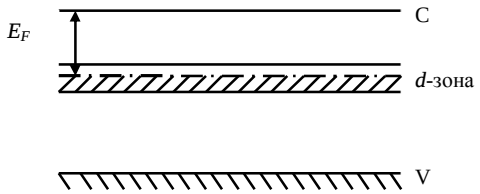

Рис. 3. Модель енергетичних станів, яка пояснює електропровідність в напівпровідникових сполуках $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ з d-зоною утвореною енергетичними станами 3d-оболонки хімічного елемента B^{II} – *Cr, Mn, Fe, Co, Ni.*

елементів BII електронами, які приймають участь в домішковій провідності. При цьому, відбувається підняття рівня Фермі вверх в напрямку дна зони провідності і зростання ймовірності $W \sim e^{-\frac{E_F}{kT}}$ збудження електронів із d-зони у зону провідності, в якій рухливість електронів набагато більша, ніж в d-зоні при стрибковій провідності. Очевидно, саме з цим зв'язане різке зростання σ тетрарних сполук $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ (B^{II} - Fe, Co, Ni).

Як слідує із таблиці 1, кристалічні параметри сполук $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ мало відрізняються між собою, що може свідчити про невелику різницю в параметрах зонної структури досліджених нами тетрарних сполук.

Таким чином, у даній роботі проведено синтез тетрарних сполук складу $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ (B^{II}–Cr, Mn, Fe, Co, Ni), досліджено їх кристалічну структуру та електрофізичні властивості даних сполук, які можуть мати практичне використання у якості електродоактивних речовин графітопастових сенсорів.

[1] G. Garg, S. Bobev, A.K. Ganguli. Single crystal structure and electrical properties of $Cu_8Ni_4Sn_{12}S$ //*Journal of Alloys and Compounds*, **327**, pp. 113-115 (2001).
[2] G. Garg, K.V. Ramanujachary, S.E. Lofland, M.V. Lobanov, M. Greenblatt, T. Maddanimath, K. Vijayamohanan, and A.K. Ganguli. Crystal structure, magnetic and electrochemical properties of a quaternary thiospinel: $Ag_2MnSn_3S_8$ //*Journal of Solid State Chemistry*, **174**, pp. 229-232 (2003).
[3] V.P. Sachanyuk, A.O. Fedorchuk, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk. New compounds $Cu_2MnTi_3S_8$ and $Cu_2NiTi_3S_8$ with thiospinel structure //*Materials Research Bulletin*, **42**, pp. 143–148 (2007).
[4] Ж.І. Тишковець, В.П. Сачанюк, О.Ю. Хижун, О.В. Парасюк. Кристалічна структура та електричні властивості тетрарних тіошпінелей $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ (B^{II}–Cr, Mn, Fe, Co, Ni) //*Тези VIII Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах»*, 11-13 грудня 2007 р. Харків. С.32 (2007).
[5] Н. Мотт, А. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. сс. 163–167 (1974).

Zh.I. Milyan, O.Yu. Khyzhun

Crystal Structure, Electric and Thermoelectric Properties of Quaternary Chalcogenides of Transition Metals $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ (B^{II}–Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

[1]*Instytut Physics and Chemistry of Solid State,*
Uzhgorod National University,Str. Pidgirna, 46, Uzhgorod, Ukraine
[2]*Institute of material problems NASU, 3 Kryganovsky vul., Kiev,03680*

Some electrical and thermoelectrical properties of poorly investigated complex thiospinels $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$ (B^{II}–Cr, Mn, Fe, Co, Ni) were studied. Main parameters of quaternary compounds, peculiarities of their electroconductivity, thermo-emf were determined. The sign of thermo-emf indicates that all these compounds are n-type semiconductors. Physical model that explains the mechanism of dependence of specific electroconductivity on the nature of chemical element B^{II} is proposed.

Key words: thiospinel, crystal structure, electroconductivity, thermo-emf.