AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik H.M.Abdullayev adına FİZİKA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

CAHANGIR HASANI BARBARAN

FE, CO, NI ILƏ ƏVƏZLƏNMIŞ $CU_{4-X}SE_2$ VƏ $(IN, GA)_2 S_3(SE_3)$ ƏSASLI BƏRK MƏHLULLARIN QURULUŞ ÇEVRILMƏLƏRI VƏ KINETIK PARAMETRLƏRI

(2220.01-Yarımkeçiricilər fizikası)

Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2013

Dissertasiya işi Azərbaycan MEA akademik H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:
Kimya elmlər namizədi **Q.H. Hüseynov**

Fizika-riyaziyyat elmləri
doktoru **S.S. Rəhimov**

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nin müxbir üzvü,
fizika-riyaziyyat elmləri
doktoru, professor **B.H.Tağıyev**

Kimya elmləri doktoru, professor **M.B.Babanlı**

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan MEA Radiasiya Problemləri İnstitutunun "Yarımkeçiricilərin radiasiya fizikası" laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi «____» _____ 2013-cü il saat ____ -da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D01.011 Dissertasiya Şurasının iclasında olacaq.

Ünvan: Bakı ş., H.Cavid pr., 33, Az-1143,
E-mail: director@physics.ab.az

Dissertasiya ilə AMEA akademik H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutunun elmi kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtorefarat «____» _____ 2013-cü ildə göndərilmişdir.

Elmi katib
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,
professor: D.H. Araslı

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı Sürətlə inkişaf edən yeni-yeni elmi-texniki sahələrin yaranması ilə bağlı tələblərə uyğun sintetik materialların alınması və onların hərtərəfli öyrənilməsi müasir materialşünaslığın perspektivli istiqamətlərindən biridir. Aydındır ki, bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərinin uğurlu həlli ancaq fizika, kimya, quruluş analizi, kristallokimya, materialşünaslıq və eləcə də kibernetikanın ən yeni nailiyyətləri və onların məqsədyönlü tətbiqi əsasında mümkün ola bilər. Bu mənada vacib sayılan məsələlərdən biri də, seçilmiş kimyəvi tərkibin sintez edilməsi, alınan materiallardan monokristalların göyərdilməsi üçün istifadə olunan üsulların optimal rejimlərini seçmək, alınan nümunələrin ətraflı rentgen-quruluş və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini təyin etmək üçün tədqiqatların aparılması, alınmış nəticələr əsasında onların tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərinin başqa bir tərəfi də məqsədə nail olmaq üçün olduqca vacib olan əsaslandırılmış texnoloji kriteriyaların müəyyənləşdirilməsidir. Belə ki, istənilən qarşılıqlı kimyəvi təsir prosesində yanlış seçilən texnologiya gözlənilən nəticələrə uyğun olmaya da bilər. Ona görə də yarımkeçirici birləşmələrin alınması üçün istifadə olunan texnoloji üsulların seçilməsində mümkün qədər diqqətli olmaq vacibdir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərinin aktuallığını gündəmə gətirən amillərə də diqqət yetirmək lazım gəlir. Aydındır ki, yarımkeçirici materialların siyahısı olduqca genişdir. Tələbata uyğun olaraq ilk öncə klassik yarımkeçirici materiallar: elementar yarımkeçiricilər, intermetallik birləşmələr, sonrakı mərhələdə binar və mürəkkəb oksidlər, xalkogenidlər tədqiq edilirdi. Sonrakı mərhələdə yeni yarımkeçirici materiallar olan keçid elementləri əsasında (3d, 4f) alınan materiallar meydana çıxdı. İndiki zamanda isə əsas diqqət kompozit və nanomateriallara, ifratkeçiricilərə və çoxfazalı sistemlərə yönəlmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən obyektlərin hamısı bu gün də geniş axtarış işlərinə və tədqiqatlarına ehtiyaclıdır. Məsələn: tərkibində keçid elementləri iştirak edən Cu-S(Se, Te), In-S(Se, Te), Ga-S(Se-Te) sistemi birləşmələrində quruluş analizi və kristallokimyəvi qanunauyğunluqlar əsasında məqsədyönlü əvəzləmə üsulu ilə mümkün materialların axtarışı və tədqiqi bu mənada olduqca aktual hesab edilir. Bunları nəzərə alaraq müzakirəyə təqdim olunan dissertasiya işi mövzusunun aktual olması şübhə doğurmur.

Qeyd etmək lazımdır ki, Cu və 3d-elementləri (Co, Ni, Fe) bir neçə valent halında mövcud olduqlarından texnoloji proseslərdə bir sıra çətinliklər yaradır. Odur ki, dəyişkən valentli elementlərlə texnoloji və fiziki-kimyəvi tədqiqatlar aparıldıqda, birinci növbədə həmin elementlərin təmizlik dərəcəsinə, quruluş xüsusiyyətlərinə,

çəki dəqiqliyinə və tablama temperaturunun düzgün seçilməsinə xüsusi diqqət yetirilməlidir.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, tədqiqat obyektləri kimi seçilən $Cu_{4-x}Se$-Fe, $Cu_{4-x}Se$-Ni, $Cu_{4-x}Se$-Co, $In(Ga)_2Se_3$-Fe sistemlərində mövcud olan bərk məhlullar müxtəlif quruluş xüsusiyyətlərinə malikdirlər. Bu fazaların məqsədyönlü əvəzlənmiş variantlarının alınması onların fiziki xassələrinə birbaşa təsir etməlidir. Bunlar da mövzunun aktuallığını birbaşa müəyyən edir. Bu kimi məsələlərin hərtərəfli təhlili olmadan yarımkeçiricilər üçün vacib olan korrelyasiyanı, yəni quruluşa həssas fiziki xassələri kristal quruluşu ilə, sistemdə fazaəmələgəlmə prosesi ilə, tərkibi həm quruluş, həm də xassələr ilə uzlaşdırmaq və müqayisə etmək mümkün olmaz.

Məlumdur ki, maqnit yarımkeçirici materiallar öz tətbiq sahəsinə, fiziki-kimyəvi xassələri və quruluş tiplərinə görə xüsusi əhəmiyyət kəsb etdiklərindən tədqiqat obyektlərinin alınma texnologiyasının işlənməsi, onların quruluş xüsusiyyətlərinin və fiziki xassələrinin tədqiqi dissertasiya işinin əsas elmi istiqaməti kimi götürülmüşdür.

Dissertasiya işinin məqsədi $Cu_{4-x}Se_2$ və $(In, Ga)_2S_3(Se_3)$ -də Cu, Ga, In atomlarının Fe, Co, Ni atomları ilə qismən əvəzlənmənin yeni maqnit yarımkeçirici bərk məhlul kristallarında quruluş, quruluş faza keçidlərinə elektrofiziki, maqnit və optik xassələrinə təsirinin qanunauyğunluqlarını təyin etməkdən ibarətdir.

Göstərilən məqsədə çatmaqdan ötrü aşağıdakı məsələlərin həlli vacib sayılmışdır:

- Dissertasiya işinin mövzu və məqsədinə uyğun ədəbiyyat materiallarının toplanması və seçilən mövzunun aktuallığının əsaslandırılması;
- $Cu_3Co_{0,5}Se_2$, $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$, $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$, $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$, $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ tərkibli bərk məhlullarının alınması üçün texnologiyanın seçilməsi;
- Müxtəlif üsullarla (ərintidən, qaz fazadan və uzun müddətli tablamadan) sintez edilmiş nümunələrin bəzilərindən monokristalların göyərdilməsi;
- Alınan bərk məhlul kristallarında rentgenquruluş və rentgenfaza analizi nəticələrinin kristallokimyəvi təhlilinin aparılması;
- Monokristal nümunələrdə kimyəvi tərkib analizinin aparılması;

- Alınan bərk məhlul kristallarının quruluşlarının dəqiqləşdirilməsi və onlarda baş verən quruluş faza keçidlərinin tədqiqi;
- Monokristal və polikristal nümunələrdə elektrofiziki xassələrin temperatur asılılıqlarının tədqiqi;
- Fe, Co, Ni -atomlarının elektrofiziki, maqnit və optik xassələrə təsirinin müəyyənləşməsi;

Tədqiqat obyektləri:

Dissertasiya işinin mövzu və məqsədində irəli sürülən məsələləri tam əhatə etmək üçün aşağıda göstərilən müxtəlif quruluş xüsusiyyətlərinə malik maqnit yarımkeçiricilər: $Cu_3Co_{0.5}Se_2$, $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$, $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$, $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$, $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ sintez edilmiş və onların üçündən monokristallar göyərdilmişdir.

Elmi yeniliklər:

- Müəyyən edilmişdir ki, $Cu_{4-x}Se_2$–də mis atomlarının qismən 3d elementləri (Co, Ni, Fe) ilə əvəzlənməsi zamanı qarşılıqlı kimyəvi təsirdə əmələ gələn bərk məhlul kristalları temperaturdan asılı olaraq bir neçə quruluş faza keçidlərinə uğraması təyin edilmişdir.
- Otaq temperaturunda tədqiq edilmiş nümunələrin hamısı üçün kristalloqrafik parametrlər, onların simmetriyası və quruluş tipləri təyin edilmişdir.
- İlk dəfə olaraq $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$, $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$ və $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ tərkibli bərk məhlulların monokristalları göyərdilmiş, onların elektrofiziki, optik və maqnit xassələri tədqiq edilmişdir.
- $Cu_3Co_{0,5}Se_2$ bərk məhlul kristallarının temperaturdan asılı olaraq quruluş faza keçidləri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda α-Cu_2Se tip quruluşa malik nümunə 573K-də aralıq psevdokubik fazaya (a=11,845 Å, f.qr. Pa-3), 777K-də isə üzə mərkəzləşmiş kubik fazaya keçir (a=6,021 Å, f.qr. Fm-3m).
- $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ tərkibli bərk məhlul kristallarında aparılmış rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində kristalın anilitə (Cu_7S_4) oxşar rombik quruluşa malik olması (a=8.23, b=8.14, c=12.05Å, fəza qrupu Pnma, Z=8, ρ_{rent}=6.17q/sm^3) müəyyən edilmiş, 80-350K temperatur intervalında elektrikkeçirmə (σ),

termo-e.h.q. (α), istilikkeçirmənin (k) temperatur asılılığının tədqiqi əsasında həmin kristalların zəif cırlaşmış yarımkeçiricilər ailəsinə aid olduğu müəyyən edilmişdir.

- $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ kristallarının maqnit qavrayıcılığının təhlili əsasında müəyyən edilmişdir ki, T_N=350K-də maqnit nizamlanması paramaqnit haldan kvazibirölçülü sistemlərə xas olan antiferromaqnit hala keçir.
- Laylı triqonal $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$ kristalında Fe-atomlarının təsiri ilə qadağan olunmuş zonanın eninin ana kristallara nisbətən azalması müəyyən edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, laylı romboedrik quruluşa malik $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ kristalları 19K temperatura qədər paramaqnit, ondan aşağı temperaturda isə maqnit nizamsızlığına malik spin-şüşə halına keçir (T_N=19K). Kristalın üç paketli politip faza olması (a=4,082, c=39,463Å, f.qr.R-3m) və quruluşu təyin edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti:

1. Alınmış eksperimental nəticələrin hərtərəfli təhlilinə əsasən $Cu_{4-x}M_xSe_2$ tip bərk məhlullar ion keçiriciliyinə malik yüksək effektivli materiallar olduqlarına görə onlardan termoelektrik çeviricilər üçün aktiv element kimi istifadə edilə bilər. Mis xalkogenidləri əsasında olan superion keçiriciləri, kimyəvi cərəyan mənbəyi, elektrokimyəvi sensor kimi geniş tətbiq sahələrinə malik olub müxtəlif optik-ion cihazlarında istifadə oluna bilər.
2. Maqnit ölçülərinin xarakteristikaları $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$, $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ birləşmələri yeni nəsil kompyuter texnikası üçün maqnit yaddaş elementləri kimi yararlı ola bilər.
3. Müxtəlif quruluş tipinə malik yeni materialların fiziki-kimyəvi xassələrinə aid yeni təcrübi məlumatlar maqnit yarımkeçiriciləri sahəsində aparılan tədqiqat işləri üçün mötəbər sorğu mənbəyi kimi faydalı ola bilər.

Müdafiəyə çıxarılan müddəalar:

1. $Cu_{4-x}Se_2$ birləşməsində ikivalentli mis atomlarını stexiometriyaya uyğun Co, Ni, Fe atomları ilə əvəzləmədə formalaşan kristal quruluşu müxtəlifliyinin kristallokimyəvi aspekti.

2. Co, Fe, Ni -in Cu_3 (Fe, Co, Ni)$_{0,5}Se_2$ tərkibli bərk məhlullarda kinetik parametrlərə təsir etməsi.
3. $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$ və $Cu_3Co_{0.5}Se_2$-də $0<T<750K$ temperatur intervalında quruluş faza keçidləri prosesinin müxtəlifliyinin səbəbi.
4. Mis atomlarının qismən Co ilə əvəzlənməsinin ana kristalın temperatur davamlığı prosesinə təsir etməsi.
5. $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$ bərk məhlulu kristalında müxtəlif paketli politip fazaların yaranmasında 3d-elementlərinin rolunun müəyyənləşməsi.
6. $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ kristallarının 350K temperaturda və 2 Tl maqnit sahəsində kvazibirölçülü antiferromaqnit halına keçməsi məsələsi.
7. In_2Se_3-FeSe sistemində formalaşan heksaqonal quruluşlu $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ bərk məhlul kristalında 19K-də, ZFC və FC (1-2 Tl maqnit sahəsi) rejimində, paramaqnit haldan spin-şüşə halına keçməsi faktı.

Dissertasiya işinin müzakirə dərəcəsi:

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıda qeyd olunan beynəlxalq konfranslarda müzakirə edilmişdir: XIII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2008 (Москва-2008), "Superconditions and maqnetism" Beynəlxalq konfransı (Antalya-2008), XIV Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2010 (Москва-2010).

Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu: Dissertasiya işi girişdən, 4 fəsildən, yekun müzakirədən, əsas nəticələrdən və ədəbiyyat siyahısından, 6 cədvəl, 35 şəkil və 90 adda biblioqrafiya daxil olmaqla 129 səhifədən ibarətdir.

İşin əsas məzmunu

Dısertasiyanın giriş hissəsində mövzunun aktuallığı, məqsədi, həll olunacaq əsas məsələlərin qoyuluşu, alınmış elmi yeniliklər, müdafiəyə təqdim olunan əsas müddəalar, onların nəzəri və praktiki əhəmiyyəti qeyd olunmuşdur.

Giriş hissədə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış və normativ tələblərə uyğun şərh edilmişdir.

Disertasıya işinin birinci fəsili Cu-S(Se), In-S(Se) sistemi birləşmələrinin quruluş xususiyyətləri, onlarda baş verən quruluş faza keçidləri üzərə məlum olan ədəbiyyat materiallarının kristallokimyəvi aspektdə təhlil edilmiş və ümumi halda müəyyən edilmişdir ki, göstərilən sistem birləşmələrində mis atomlarının quruluşlarda yüksək miqrasiya qabiliyyəti, ikinci isə əmələ gələn birləşmələrin yüksək defektliyə malik olmasından asılı olaraq, bunlarda temperaturdan asılı olaraq asanlıqla quruluş faza keçidlərinə məruz qalmalarıdır. Əlbbətdə mis atomlarının valent dəyişikliyi də bu proseslərdə öz təsirini göstərir. Bu xüsusiyyətləri nəzərə alaraq həmin birləşmələrdə mis və indium atomlarını tipik oktaedrik koordinasiyalı keçid elementləri olan Fe, Co və Ni atomları ilə əvəzlənməsinin, müəyyən mənada nizamlanmış quruluşların alınması mümkünlüyü real sayılmışdır ki, bu da mövzunun aktuallığını təsdiqləyən amillərdən biridir. Qeyd etmək lazımdır ki, tərkibində keçid elementləri iştirak edən birləşmə və bərk məhlul kristallarında quruluş analizi və kristallokimyəvi qanunauyğunluqlar əsasında aparılan tədqiqatlar da müəyyən mənada aktuallıq kəsb edən məsələlərdən biridir.

Dissertasiya işinin ikinci fəsili qeyri-üzvi yarımkeçiricilərin sintez və tədqiqat üsullarına həsr olunmuşdur. Burada qarşılıqlı kimyəvi təsir nəticəsində aparılan sintez prosesinin məlum üsulları müzakirə edilmiş və birbaşa sintez üsulundan istifadə edərək tərkiblərə daxil olan ayrı-ayrı elementlərdən seçilmiş stexiometriyaya uyğun çəki faizləri hesablanmış və cədvəldə göstərilən tədqiqat obyektləri sintez edilmişdir.

Cədvəl 1.

Sintez edilmiş tədqiqat obyektləri və onların rentgendifraksiya parametrləri

N	Tərkib	Quruluş tipi	Qəfəs tipi	Qəfəs sabitləri			Fəz. qrup.	$\rho_{rent.}$ g/sm^3
				a, Å	b, Å	c, Å		
1	$Cu_3Fe_{0,5}Se_2$	Anilit-Cu_7S_4	Romb.	8.169	8.238	12.032	Pnma	6.170
2	$Cu_3Co_{0,5}Se_2$	α –Cu_2Se_x	Romb.	11.748	8.229	4.227	$C222_1$	6.167
3	$Cu_3Ni_{0,5}Se_2$	β –Cu_2Se	Romb.	20.551	4.185	7.823	$P222_1$	7.891
4	$Ga_{0,83}In_{0,83}Fe_{0,34}S_3$	$GaInS_3$	Triqon.	3.781	-	12.189	P3m1	3.840

5	$Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$	$ZnIn_2S_4$	Romboedr	4.082	-	39.963	R-3m	5.48

Cədvəldə, həmçinin sintez edilmiş bərk məhlul kristallarının kristalloqrafik parametrləri də verilib.

Bu fəsildə, həmçinin quruluş, quruluş faza çevrilmələri və fiziki xassə ölçüləri üçün istifadə olunan yüksək temperaturlu rentgenfaza analizi və kinetik parametirlərin ölçü üsulları ətraflı şərh edilmişdir.

Disertasiya işinin üçüncü fəsili cədvəldə göstərilən $Cu_3Fe_{0,5}Se_2$, $Cu_3Co_{0,5}Se_2$ və $Cu_3Ni_{0,5}Se_2$ bərk məhlul kristallarının alınmasına, tablanmasına, nümunələri tədqiqat üçün hazırlanmasına həsr edilmişdir. Nəzərdə tutulan tədqiqat işlərinin əsas istiqaməti yüksətemperaturlu rentgendifraksiya üsulu ilə geniş temperatur intervalında (300-1000 K) temperaturun təsiri ilə baş verən quruluş dəyişiklikləri və 100-350 K intervalında kinetik parametrlərin tədqiqinindən ibarət olmuşdur.

Qeyd etmək lazımdır ki, quruluş faza çevrilmələri prosesi "D8 ADVANCE" difraktometrində, vakuum şəraitində yerinə yetirilmişdir. Bunun üçün göstərilən $Cu_3Fe_{0,5}Se_2$, $Cu_3Co_{0,5}Se_2$ və $Cu_3Ni_{0,5}Se_2$ bərk məhlul kristallarının hər birindən olduqca narın ovuntular hazırlanmış, qurğunun qanyometr kamerasına tökülmüş, yüngülcə sıxılmış, qapaq bağlanmış, lazım olan vakuum alındıqdan sonra qurğu işə salınmışdır. Bundan sonra hər 50 K-dən bir difraktoqramlar çəkilmiş və təhlil edilmişdir.

1. $Cu_3Fe_{0,5}Se_2$ üçün alınan difraktoqramların təhlili aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda rombik quruluşa malik kristallar təxminən 600 K temperatura qədər heç bir quruluş dəyişikliklərinə məruz qalmır. 600 K-də otaq temperaturlu fazaya aid bir sıra difraksiya pikləri sönur, qalnları isə intensivliklərini dəyişir. 623 K-də artıq yeni fazanın yaranması başa çatır. Temperaturu bir qədər də artırandan sonra (~ 750 K) kristalda ikinci quruluş dəyişikliyi baş verir yəni yeni quruluşa malik faza yaranır. Göstərilən hər iki quruluş dəyişikliklərinin difraksiya məlumatlarının "TOPAS" proqramı ilə hesabatları göstərmişdir ki, 623 K-də yaranan faza primitiv kubik fazadır (a=11.522 Å, f.qr. Ia-3, $\rho_{rent.}$=6.529g/sm^3), 713 K-də isə üzdə məkəzləşmiş kubik faza yaranır

(a=5.771 Å, f.qr. F432, ρ_{rent}=6.230g/sm^3). Qeyd etmək lazımdır ki, sonuncu fazanın kristal quruluşu, fəza qurupuna görə Antiflüorit-CaF_2 deyil, ZnS (sfalerit)- tip quruluşa aiddir (şəkil 1).

2. $Cu_3Co_{,5}Se_2$ kristalının temperaturdan asılı olaraq quruluş çevrilmələrinin rentgendifraksiya üsulu ilə izlənməsi prosesi $Cu_3Fe_{0,5}Se_2$ ilə eyni olduğundan, iş prosesinin təkrarlanmasına ehtiyac yoxdur. Ona görə şəkil 2-ni xarakterizə etmək kifayətdir. Əgər göstərilən şəkilə diqqətlə baxsaq aydın olar ki, otaq temperaturuna uyğun difraksiya mənzərəsinin temperaturdan asılı quruluş dəyişiklikləri 573 və 723 K-də baş verir. Eyni qayda ilə həmin "TOPAS" proqramının köməyilə göstərilən həmin temperaturlar ətrafında yaranan fazaların rentgenqrafik parametrləri təyin edilmişdir. Müəyyən olmuşdur ki, 573 K temperaturunda yaranan faza primitiv kubik fazadır. Onun qəfəs parametiri: a=11.845 Å, f.qr. Pa-3, ρ_{rent}=6.020g/sm^3 təşkil edir. 723 K temperatur ətrafında yaranan yeni kubik modifikasıya isə üzünə mərkəzləşmiş kubik qəfəsə aiddir. Onun qəfəs parametriləri: a=6.021 Å, f.qr. Fm-3m, ρ_{rent}=7.777g/sm^3. Bu fazanın kristal quruluşu Antiflüoritə uyğundur.
3. $Cu_3Ni_{0,5}Se_2$ bərk məhlul kristalları nümunələrində aparılan yüksək temperaturlu rentgendifraksiya tədqiqatlarının nəticələrinin təhlilində nəzərə çarpan əsas cəhət ondan ibarət olmuşdur ki, əvvəlki iki bərk məhlul kristallarından fərqli olaraq, Ni-n iştirak etdiyi nümunədə cəmi bir faza keçidi reallaşır. Bu kristallar üçün aralıq fazanın yaranması baş vermir. 700 K ətrafından çəkilmiş difraktoqramın təhlili göstərmişdir ki yaranan yeni faza olmayıb, otaq və kubik fazanın mexaniki qarışığından ibarətdir (şəkil 3). Aydın olur ki, bu nümunədə otaq temperaturlu faza birbaşa 720 K-də kubik fazaya çevrilir. Onun qəfəs parametriləri: a=5.834 Å, f.qr. P-43m, ρ_{rent}=7.483g/sm^3 və sulvanitin (Cu_3VS_4) quruluş analoqudur. Hər üç tədqiq olunan kristalda faza keçidi dönər prosesdir.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi bu fəsilin tədqiqat obyektlərinin kinetik parametirlərinin temperatur asılılıqları ölçülmüşdür.

Şəkil 4-də $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ kristalının 80-350K temperatur intervalında elektrik xassələri: elektrikkeçirmənin (σ), termo-e.h.q.-si (α) və istilikkeçirmənin (k) temperatur asılılığı verilmişdir.

Holl əmsalı və termo-e.h.q.-si $Cu_3Fe_{0,5}Se_2$-də yükdaşıyıcıların elektron tipinə uyğun olması müəyyən edilmişdir. Holl əmsalına əsasən hesablamalar, elektronların konsentrasiyasının $n=5.10^{18}sm^{-3}$ (80K) olduğunu göstərmişdir. 300K-də yükdaşıyıcıların konsentrasiyası $n\approx8\cdot10^{18}sm^{-3}$ olur. Məlum olmuşdur ki, elektrikkeçirmə əmsalı (σ) temperaturdan asılı olaraq artır. Alınan təcrübi nəticələri izah etmək üçün aşağıdakı bir model irəli sürülmüşdür. Fe atomları $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$–də keçirici zonanın dibinin yaxınlığında qadağan olmuş zonada donor səviyyələri yaradır. Temperaturun artması ilə elektronlar bu enerji səviyyələrindən keçirici zonaya generasiya edir və keçiricilikdə iştirak edirlər. Buna uyğun olaraq termo-e.h.q. əmsalının temperatur asılılığının artımı yavaşıyır.

$Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ bərk məhlul kristallarında istilikkeçirmə əmsalı da ölçülmüşdür.

Məlum olduğu kimi, ümumi istilikkeçirmə

$$k=k_{qəf}+k_{el}$$

kimi təyin olunur ki, burada $k_{qəf}$ və $k_{el}=L_0\sigma T$ uyğun olaraq istilikkeçirmənin qəfəs və elektron hissələri, L_0 -Lorents ədədi, T –mütləq temperaturdur. İstilikkeçirmənin Videman-Frants qanunu ilə hesablanmış elektron hissəsi ümumi istilikkeçirmənin çox az hissəsini təşkil edir. Bu isə ölçü aparılan temperatur sahəsində istilikkeçirmənin əsasən qəfəs istilikkeçirmədən ibarət olduğunu deməyə imkan verir. Buna görə də istilikkeçirmə asılılığında elektron sistemi ilə əlaqədar heç bir xüsusiyyət özünü büruzə vermir (yəni görünmür).

Beləliklə, $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ kristallari üçün alınan ölçü nəticələrinin təhlili, tədqiq olunan kristalların zəif cırlaşmış yarımkeçiricilərə xas olan yükdaşıyıcılardan ibarət olduğunu göstərir. Əlavə olaraq qeyd etmək lazımdır ki, $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ kristalında tərkibə iki valentli dəmir atomlarının daxil olması dəmirin oktaedrik boşluqlarda statistik vəziyyətdə paylanmasına şərait yaradır.

$Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ kristallarının elektrofiziki xassələri ilə yanaşı 80-400K temperatur intervalında maqnit sahəsinin 2 Tl qiymətində maqnit qavrayıcılığı rəqqaslı SKVİD-maqnitometrində tədqiq edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, 80-400K temperatur intervalında qavrayçılığın qiyməti 350K-nə qədər azalır və sonra artmağa başlayır. Bu isə Küri-Veis qanununa ($\chi=C/T-T_c$) uyğundur. Aparılan təhlil nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, göstərilən temperaturda (350K) tədqiq olunan kristalda maqnit faza keçidinin baş verməsi göstərilir. Maqnit qavrayçılığının mahiyyətcə paramaqnit haldan kvazibirölçülü sistemlərə xas olan antiferromaqnit hala keçməsi ilə izah olunur.

$Cu_3Co_{0,5}Se_2$ nümunələrində 80-350K temperatur intervalında termo e.h.q., elektrik keçiriciliyi və istilik keçiriciliyi ölçülmüşdür. Alınmış nəticələr şəkil 5-də verilmişdir. Hesablamalara görə yükdaşıyıcıların konsentrasiyası üçün $5\cdot10^{18}sm^{-3}$ alınmışdır. Şəkildən göründüyü kimi təxminən 100 K temperatur ətrafında termo-e.h.q. maksimumdan keçir. Sonra isə temperatur artdıqca termo-e.h.q. azalan istiqamətdə gedir.

Elektrokeçiriciliyin 100 K ətrafında temperatur asılılığında minimum müşahidə edilir. Daha sonra isə geniş temperatur oblastında elektrik keçiriciliyi praktik olaraq dəyişmir. 100K ətrafında α-nın maksimumdan, σ-nın isə minimumdan keçməsi ya faza keçidi ilə bağlıdır. Təəssüf ki, bu keçidin təbiətini müəyyən etmək mümkün olmamışdır. Ola bilsin ki, bu fakt keçirici zonada Co atomlarının ikinci alt zona yaratması ilə bağlı olsun.

Temperatur artdıqca elektronlar keçirici zonada əsas və yuxarıda yerləşən zonalar arasında paylanır. Bu, keçiricilikdə iştirak edən elektronların effektiv sayının azalmasına və nəticə etibarilə elektrik keçiriciliyin azalmasına səbəb olur. Elektrikkeçiriciliyin azalması, həmçinin elektronların yürüklüyünün azalması hesabına da izah oluna bilər. Temperaturun sonrakı artımı yükdaşıyıcıların cırlaşmasını qismən aradan götürür ki, bu da elektronların zonalar arasında yenidən paylanması ilə yanaşı termo e.h.q.-nin azalmasına gətirib çıxarır.

$Cu_3Ni_{0,5}Se_2$ bərk məhlullarının elektrikkeçirmə, termo-e.h.q. və istilikkeçirmə əmsalları 80-350 K temperatur intervalında tədqiq edilmiş və şəkil 6-da temperatur asılılıqları verilmişdir.

Termo-e.h.q.-nin və Holl əmsalının işarəsinə əsasən yükdaşıyıcıların p-tipli olması müəyyən edilmişdir. Holl əmsalının qiymətinə əsasən təyin edilmiş deşiklərin konsentrasiyası $n=5.10^{18}sm^{-3}$ kimi olmuşdur.

Göründüyü kimi elektrik keçiriciliyi $77K<T<150K$ temperatur oblastında azalır, 150K-dən sonra artmağa başlayır. $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$ nümunəsində yükdaşıyıcılar cırlaşmış haldadırlar. Alınan təcrübi nəticələri izah etmək üçün aşağıdakı iki model irəli sürülmüşdür:

1. Alınan təcrübi nəticələri aşağıdakı kimi izah etmək olar. Temperatur artdıqca yükdaşıyıcılar valent zonasında olan ikinci alt zonaya keçir və nəticə etibarilə keçiricilikdə iştirak edən deşiklərin həm effektiv konsentrasiyası, həm də yürüklüyün qiyməti azalır. Bu isə elektrikkeçiriciliyin azalmasına səbəb olur. Qeyd etmək lazımdır ki, valent zonasında yerləşən alt zona, nümunədə stexiometriyadan kənara çıxma nəticəsində yaranır. Lakin Ni atomları çox da dərin olmayan donor səviyyələri yaradır ki, bu da 200 K-dən yuxarı temperaturlarda özünü büruzə verir. Temperatur artdıqca bu səviyyələrdən elektronlar keçirici zonaya keçir və yürüklüyün böyük qiyməti hesabına elektrik keçiriciliyinin qiyməti kəskin artır.
2. 150K temperaturdan sonra elektrik keçiriciliyinin kəskin artımı, ~300 K ətrafında ölçülən kinetik parametrlərin temperatur asılılıqlarında müşahidə edilən dəyişikliklər isə bu temperaturda mis ionlarının koordinasiya dəyişikliyi və yaxud da quruluş dəyişiklikləri ilə əlaqəli ola bilər. Mis ionlarının koordinasiya dəyişikliyi isə öz növbəsində kristal qəfəsin müəyyən mənada "əriməsinə" səbəb olur. Bunun nəticəsi olaraq mis atomlarının bir hissəsinin daha mütəhərrik olması hesabına keçiricilikdə iştirak edir və ion keçiriciliyinin artımına səbəb olur. Bu halda Cu atomlarının qalan hissəsi yeni qəfəs strukturu yaradır ki, bu da faza keçidi kimi özünü büruzə verməlidir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu modelin reallaşması ilə 300K ətrafında struktur faza keçidi baş verməli idi. Lakin

rentgenfaza analizi göstərir ki, 300K ətrafında $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$-də heç bir quruluş dəyişikliyi baş vermir. Bu isə alınan təcrübi nəticələrin yuxarıda qeyd olunan birinci model əsasında izah etməyin daha məqsədə uyğun olmasını göstərir.

Dissertasiya işinin 4-cü fəsili $In_2S_3(Se)$ əsasında laylı quruluşa malik $Ga_{0,83}In_{0,83}Fe_{0,34}S_3$ və $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ bərk məhlullarının monokristal nümunələrinin alınması və onların optik və maqnit xassələrinə həsr edilmişdir. Bu kristallarda aparılan ətraflı rentgenoqrafik tədqiqatların nəticələri əsasında aparılan müqayisəli təhlil göstərmişdir ki, birinci kristallar $In_2S_3 - Ga_2S_3$ sistemində əmələ gələn laylı quruluşlu $Ga_{0.5}İn_{1.5}S_3$ kristalı ilə eynidir. Həmin kristalın qəfəs sabitləri: a=3.781 Å, c=12.189 Å, f.qr. P3m1. İkinci kristallar $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ isə bir paketli $Ga_{0.5}İn_{1.5}S_3$ əsasında, formalaşan 3 paketli politip formadan ibarətdir. Onun qəfəs sabitləri: a=4.062 Å, c=39.963Å, f.qr. R-3m. Quruluş hesabları əsasında müəyyən edilmişdir ki, hər iki kristal eyni quruluş tipinə aiddir.

$Ga_{0,83}In_{0,83}Fe_{0,34}S_3$ bərk məhlul kristalları rəngli olduğundan onun qadağan olunmuş zonasının eni və optiki udulma spektri öyrənilmişdir. Təcrübə, qalınlığı 40 mkm nümunədə, 300 K–də, "СФ-26" qurğusunda aparılmışdır.

Aparılmış ölçü nəticələrinin təhlili göstərmişdir ki, enerjinin 0.9-1.4 eV sahəsində udulma əmsalının düşən şüanın enerjisindən asılılığı zəifdir. Enerjinin 1.4-1.8 eV sahəsində isə udulma əmsalı dəyişir və 50 sm^{-1}-dən 450 sm^{-1} kimi artır.

Şəkil 7-dən görünür ki, udulma əmsalı enerjinin 1.4-1.8 eV aralığında dəyişir və 50 sm^{-1}-dən 450 sm^{-1}-ə qədər artır. Bu intervalda udulma kənarı əyri dlnk/dhν~27-28 eV^{-1} olur. Optiki udulma kənarının belə qiymətə malik olması düzgün optik keçidli bir sıra yarımkeçiricilər üçün də xarakterikdir ($CdGa_2Se_4$, $ZnGa_2Se_4$).

Yekunda belə nəticəyə gəlmək olur ki, $Ga_{0.83}In_{0.83}Fe_{0.34}S_3$ bərk məhlul kristalında optik keçidlər düzgündür və onun enerjisi ~1,47 eV-a bərabərdir. Bu da tərkibə dəmirin daxil olmasilə ana kristala nisbətən Eg-nin 1eV–a qədər azalmasına səbəb olur.

$Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ tərkibli bərk məhlulunun kristal quruluşu haqqında yuxarıda danışmışdıq. Həmin quruluşun sxemi şəkil 8-də göstərilmişdir. $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ kristalları üçun maqnit ölçüləri $4<T<400K$ temperatur intervalında (şəkil 9) rəqqaslı SKVİD-maqnitometrində aparılmışdır. Maqnit qavrayıcılığından təyin olunan paramaqnit Küri temperaturunun mənfi (θ=-205K) qiyməti, sistemdə antiferromaqnit qarşılıqlı təsir mübadiləsinin üstünlük təşkil etdiyini göstərir. Hesablanmış effektiv maqnit (paramaqnit) momenti (H_{eff}) 5.08 μ_B-dur, bu Fe^{2+} üçün H_{eff} -in qiymətindən bir qədər (Fe^{2+}, μ_{eff}=4.9 μ_B) artıqdır. Şəkilə əlavədən aydın görünür ki, 19K-dən aşağı temperaturlarda maqnit qavrayıcılığının əyrilərində maqnit dönməzliyi müşahidə olunur, yəni ZFC və FC rejimlərindəki maqnit qavrayıcılıqları bir-birindən fərqlənir. ZFC rejimində alınan əyridə, sahə artdıqca aşağı temperaturlar tərəfə sürüşən maksimum müşahidə olunur. Məlumdur ki, belə dönməzlik spin-şüşə (s.ş) nizamsızlığının təzahür formalarından biridir.

Paramaqnit Küri temperaturunun θ keçid temperaturuna nisbəti kimi təyin edilmiş frustrasiya parametri F=10.7-dir. Frustrasiya və nizamsızlıq maddənin spin-şüşə halı üçün əsas, vacib şərtdir.

$Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ üçün 4K və 400K temperaturda FC rejimdə maqnitlənmənin sahədən asılılığı ölçülmişdir. 400K temperaturda, sahə artdıqca nümunənin maqnitlənməsi artır ki, bu da paramaqnit hal üçün xarakterikdir. 4K temperaturlarda sürüşmüş histerezis müşahidə olunur (bax. Şəkildəki əlavə). Spin-şüşələrin maqnit xassələrinin xarakterik xüsusiyyətlərindən biri də, nümunə xarici maqnit sahədə (FC rejimi) $T<T_f$ temperaturuna (s.ş donma temperaturu) qədər qabaqcadan soyudulduqdan sonra makroskopik anizatropluğun təzahür etməsidir.

Beləliklə, alınan təcrübi nəticələr, yəni müşahidə edilən maqnit dönməzliyi ($\chi ZFC \neq \chi FC$), aşağı temperaturlarda histerezis ilgəyinin sürüşməsi və yüksək frustrasiya (f=10.7), baxılan $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ kristalında T=19 K-dən aşağı temperaturda şüşə-spin halının yarandığını güman etməyə imkan verir.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

- İlk dəfə olaraq keçid elementləri (Fe, Co, Ni) ilə əvəzlənmiş $Cu_{4-x}M_xSe_2$ (x=0.5) tərkibli, karkas tip quruluşlu və $(Ga, In)_{1-x}Fe_xS_3(Se_4)$ tip bərk

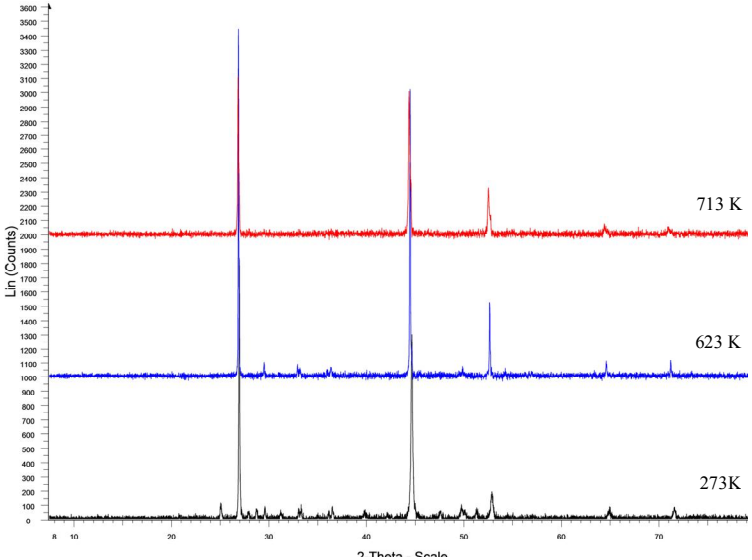
məhlul kristalları alınmış, onların qəfəs parametrləri, quruluş faza keçidləri və bəzi fiziki xassələrinin temperatur asılılıqları öyrənilmişdir.

- Yüksək temperaturlu rentgendifraksiya üsulu ilə müəyyən edilmişdir ki, 300K-də: anilit (Cu_7S_4) tip quruluşa malik $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ bərk məhlul kristalları 623K-də aralıq primitiv qəfəsli kubik fazaya (a=11.522Å f.qr. Ia-3); 713K-də isə üzdə mərkəzləşmiş kubik (ÜMK) fazaya (a=5.771Å, f.qr. F432); α-Cu_2Se quruluşlu $Cu_3Co_{0.5}Se_2$ kristalları 573K-də aralıq primitiv kubik fazaya (a=11.845Å, f.qr.Pa-3); 723K-də ÜMK fazaya (a=6.021Å, f.qr.Fm-3m); rombik Cu_2Se quruluşlu $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$ kristalları isə birbaşa 773K-də ÜMK fazaya (a= 5,834Å, f.qr. P-43m) keçir.
- Müəyyən edilmişdir ki, $Cu_{4-x}Se_2$ –də mis atomlarının Fe, Co, Ni keçid elementləri ilə qismən əvəzlənməsi nəticəsində kinetik xassələrində müşahidə olunan fərqli xüsusiyyətlər, kristal quruluşun müxtəlifliyi və d-elementləri orbitalının dolma dərəcəsi ilə əlaqədardır.
- $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ monokristallarının maqnit qavrayıclığının T_N=350K-də paramaqnit haldan kvazibirölçülü sistemlərə xas olan antiferromaqnit hala keçməsi müşahidə edilmişdir.
- Göstərilmişdir ki, Fe atomlarının təsiri ilə $In_{1.83}Ga_{0.83}Fe_{0.34}S_3$ bərk məhlul monokristallarında qadağan olunmuş zonanın eni 1.47 eV-dur ki, bu isə ana kristala ($GaInS_3$) nisbətən ~1.0 eV qədər kiçikdir.
- $Fe_{1.2}In_{1.87}Se_4$ monokristallarının üç paketli politip fazası (a=4.082; c=39.463Å, f.qr.R-3m) 19K-də paramaqnit haldan nizamsız spin-şüşə halına keçməsi müəyyən edilmişdir.
- Laylı quruluşlu hər iki $Ga_{0,83}In_{0,83}Fe_{0,34}S_3$ və $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ monokristalların kristal quruluşları dəqiqləşdirilmiş və qəfəsdə Fe-atomlarının koordinatları müəyyən edilmişdir.

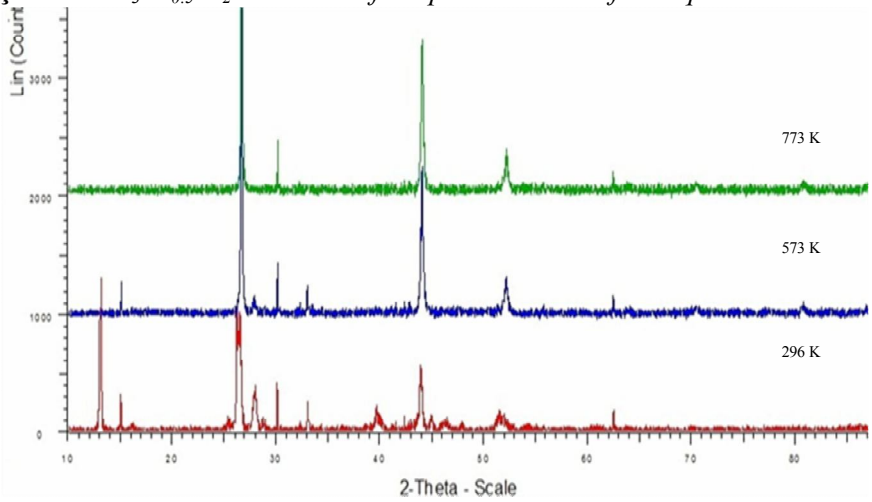
DƏRC OLUNMUŞ ELMİ ƏSƏRLƏRİN SİYAHISI

1. G.G. Guseinov, S.S. Ragimov, J. Hasani Barbaran, G.M. Agamirzoeva; X-Ray Diffraction Study, Magnetic Susceptibility and Electrical Properties of $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ Crystals. // Kristallografiya,

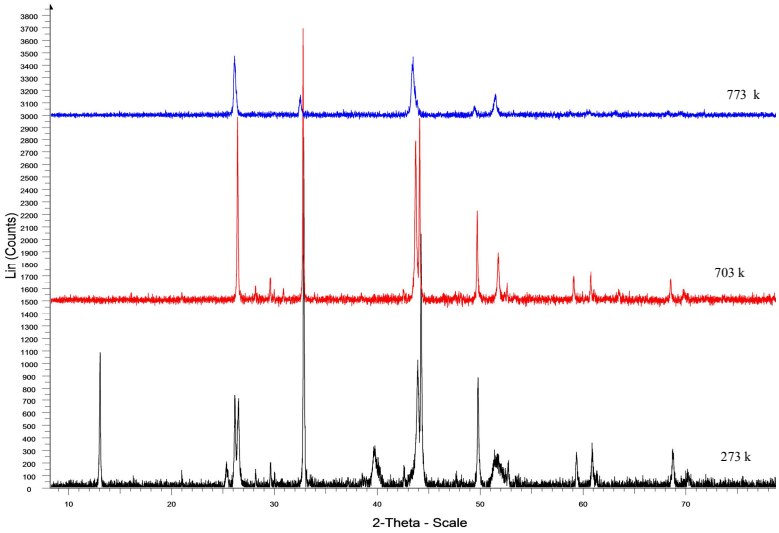
2010, Vol. 55, No. 2, pp. 295-297.
2. J.Hasani Barbaran, G.G.Guseinov, Y.I.Aliyev, G.M.Agamirzoeva; The structure and magnetic properties of $Fe_{1.2}In_{1.87}Se_4$ single crystals. // Journal of Physics: Conference Series, **153** (2009) 012040.
3. J. Hasani Barbaran, G. G. Guseinov, R. B. Veliyev, A. B. Maqerramov; The crystal structure of $Ga_{0.83}In_{0.83}Fe_{0.34}S_3$; Azerbaijan journal of physics Vol. XVII, No. 2, section: english, 2001, pp. 63-66.
4. J. Hasani Barbaran, G. G. Guseinov, V. A. Gasymov və S. S. Ragimov; Phase transitions and transport properties of Cu_3 $Co_{0.5}$ Se_2 crystals.// Inorganic Materials, 2012, Vol. 48, No.8, pp. 786-788.
5. V. Ə. Qasimov, C. Hasani Bərbaran, S. K. Orucov və Q. H. Hüseynov; $Cu_3Co_{0.5}Se_2$ kristalının quruluş-faza keçidləri. // Kimya problemləri, No. 3, 2011, pp. 432-436.
6. J. Hasani Barbaran, G. G. Guseinov, S. S. Rahimov və G. M. Agamirzoeva; Study of the structure, electrical properties and magnetic susceptibility of $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ crystals. // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications, 2010,Vol. 4, No. 8, p. 1141 – 1143
7. J. Hasani Barbaran, G. G. Guseinov, Y. I. Aliyev və G.M. Agamirzeyeva; Synthesis, Structure Investigation and Optical properties of $Ga_{0.83}In_{0.83}Fe_{0.34}S_3$ compound. // AMEA Xəbərlər, 2011, №5, pp. 71-77.
8. Дж.Г.Барбарани, С.С.Рагимов, Р.Б.Велиев, Г.Г.Гусейнов "Рентгенографическое исследование и электрофизические свойства магнитного полупроводника состава $Cu_3Ni_{0,5}Se_2$" XIII Националная конференция по росту кристаллов. / Тезисы доклады, Москва, 17-21 ноября 2008 года, с.208.
9. Ю.И.Алыев, Дж.Г.Барбаран, А.С.Амироа, Г.Г.Гусейнов "Структурные фазовые переходы и термоэлэктрические свойства кристаллов $Cu_3Co_{0,5}Se_2$" XIV Националная конференция по росту кристаллов. / Тезисы доклады, Москва, 2010 года, с.63



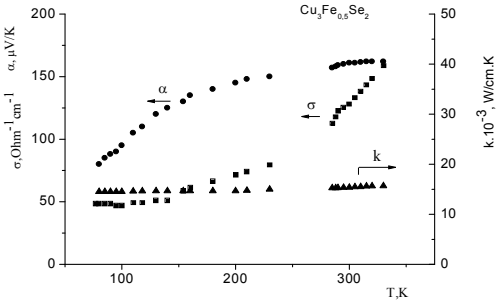
Şəkil 1. *$Cu_3Fe_{0.5}Se_2$-nin müxtəlif temperaturlarda difraktoqramları.*



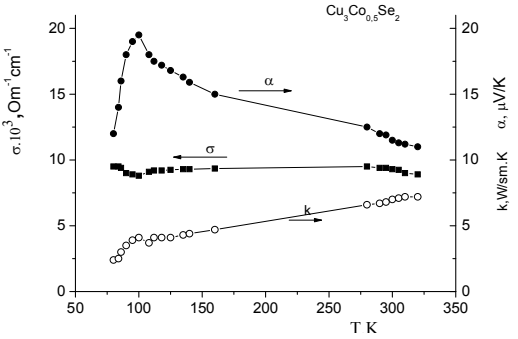
Şəkil 2. *$Cu_3Co_{0.5}Se_2$-nin müxtəlif temperaturlarda faza keçidləri ətrafından alınmış difraktoqramları.*



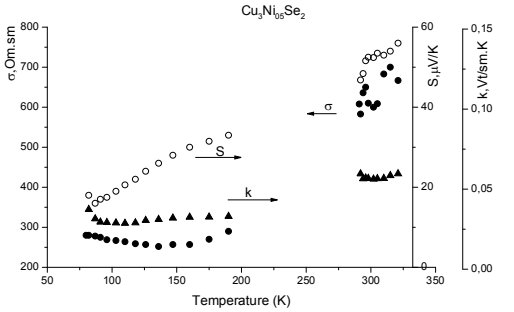
Şəkil 3. *$Cu_3Ni_{0.5}Se_2$-nin müxtəlif temperaturlarda difraktoqramları*



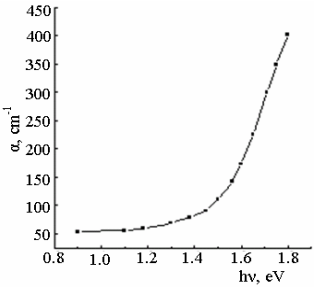
Şəkil 4. *$Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ kristalının elektrikkeçirmənin (σ), termo- e.h.q.-nin (α) və istilikkeçirmə əmsalının (k) temperatur asısılıqları.*



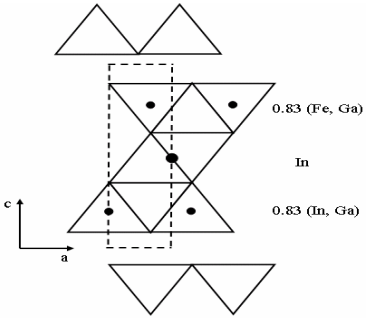
Şəkil 5. *$Cu_3Co_{0,5}Se_2$ kristalının termo-e.h.q.-nin (α), elektrikkeçirmənin (σ) və istilikkeçirmənin temperatur asılılıqları.*



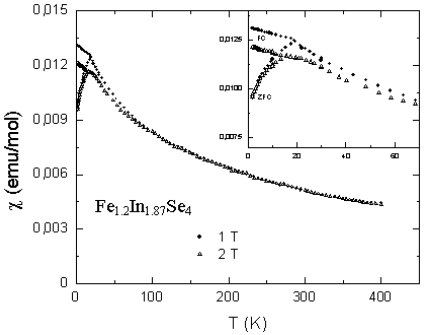
Şəkil 6. *$Cu_3Ni_{0,5}Se_2$ krisltalının elektrikkeçirmənin (σ), termo- e.h.q.-nin (S) və istilikkeçirmə əmsalının (k) temperatur asılılıqları.*



Şəkil 7. *$Ga_{0.83}In_{0.83}Fe_{0.34}S_3$ monokristalının 300K-də udulma spektrinin enerjidən asılılığı.*



Şəkil 8. *$Ga_{0,83}In_{0,83}Fe_{0,34}S_3$ bərk məhlul kristalının quruluşu.*



Şəkil 9. *$Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ kristallar üçün maqnit qavrayıcılığının ZFC və FC rejimlərindəki müxtəlif temperaturlarda maqnit sahəsindən asılılıq əyrisi. Əlavədə: ZFC və FC rejimindəki müxtəlif maqnit sahələrinin 1 və 2 Tl qiymətlərində maqnit qavrayıcılığının kiçik temperatur oblastı.*

ДЖАХАНГИР ХАСАНИ БАРБАРАН

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ **$Cu_{4-x}Se_2$ И $(In, Ga)_2S_3(Se_3)$** ЗАМЕЩЕННЫЕ **Fe, Co, Ni**

РЕЗЮМЕ

В настоящее время очень важны магнитные полупроводниковые материалы из-за их различных физико-химических, структурных, магнитных и оптических свойств и областей широкого применения в современной технологии. Частичной заменой меди, галлий и индий с атомами Fe, Co и Ni в $Cu_{4-x}Se_2$ и $(In, Ga)_2S_3(Se_3)$ синтезированы кристаллы $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$, $Cu_3Co_{0,5}Se_2$, $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$, $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$ и $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$.

Структурные переходы $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$, $Cu_3Co_{0,5}Se_2$ и $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$ кристаллов исследованы методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале 300-1000 K: кристаллы $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ имеют анилитовую (Cu_7S_4) структуру при комнатной температуре. Эта структура переходит в простую кубическую ((*a*=11.522Å, sp.gr.Ia-3) при 623 K и гранецентрированную кубическую (*a*=5.771Å, пр.гр. F432) при 713K вплоть до 1000K; кристаллы $Cu_3Co_{0.5}Se_2$ имеющие α-структуру типа α-Cu_2Se_x при комнатной температуре, переходит в простую кубическую (*a*=11.845Å, пр.гр. Pa-3) при 573 K и с ростом температуры в ГЦК (*a*=6.021Å, sp.gr.Fm-3m) при 723 K; $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$ имеющий орторомбический β-Cu_2Se тип структуру при комнатной температуре имеет только один структурный переход в ГЦК (a= 5,834Å, пр.гр. P-43m) при 773 K вплоть до 1000K.

Проведены исследования термоэдс, электропроводности, теплопроводности и коэффициент Холла этих кристаллов в температурном интервале 80-400K. Дополнительно синтезированы слоистые кристаллы типа $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$ и $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$, определены их структурная схема, измерены магнитные и оптические свойства. Для определения ширины запрещенной зоны и природу оптических переходов $Ga_{0.83}In_{0.83}Fe_{0.34}S_3$ измерено спектр поглощения и показано, что оптические переходы имеют прямой характер и ширина энергетического зазора равна 1,47эВ. Магнитная восприимчивость $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ измерено в температурном интервале 4-400K при двух различных магнитных полях и при 19K обнаружено магнитный фазовый переход из парамагнитного в спин стекло состояние.

JAHANGIR HASANI BARBARAN

STRUCTURAL TRANSITIONS AND KINETICAL PARAMETERES OF $Cu_{4-x}Se_2$ and $(In, Ga)_2 S_3$ (Se_3) BASED SOLID SOLUTIONS SUBSTIUTED BY Fe,Co, Ni

Summary

Nowadays magnetic semiconductor materials have most importance because of their various physicochemical, structural, magnetic and optical properties and wide application fields properly in modern technology. By partial substitution of Cu, Ga, In elements with Fe, Co and Ni atoms in $Cu_{4-x}Se_2$ and $(In, Ga)_2S_3(Se_3)$: crystals of $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$, $Cu_3Co_{0,5}Se_2$, $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$, $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$ and $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ are synthesised.

Structural transitions of $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$, $Cu_3Co_{0,5}Se_2$ and $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$ crystals are investigated at 300-1000 K by high temperature X-Ray diffraction method: $Cu_3Fe_{0.5}Se_2$ crystals have anilite(Cu_7S_4) type structure at room temperature, this structure is transited to simple cubic (a=11.522Å, sp.gr. Ia-3) at 623 K and Face Centered Cubic(a=5.771Å, sp.gr.F432) at 713 K by increasing temperature up to 1000 K; $Cu_3Co_{0.5}Se_2$ crystals having α-Cu_2Se_x type structure at room temperature, are changed to simple cubic (a=11.845Å, sp.gr.Pa-3) at 573 K and FCC (a=6.021Å, sp.gr.Fm-3m) at 723 K by raising temperature; $Cu_3Ni_{0.5}Se_2$ owning orthorhombic β-Cu_2Se type structure at room temperaure has only one structural transition to FCC (a=5,834Å, sp.gr.P-43m) at 773 K by increasing temperature up to 1000 K. Electrical conductivity, thermoelectric power, thermal conductivity and Hall constants of crystals are measured in 80-400 K temperature range. According to these measurements, they belong to degenerated semiconductors at about 300 K. Additionally $In_{0.83}Ga_{0.83}Fe_{0,34}S_3$ and $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ layered structure crystals are synthesized, their structure schemes are determined, magnetic and optical properties of them are resulted. In order to determine the energy-band gap and the nature of the optical transitions of $Ga_{0.83}In_{0.83}Fe_{0.34}S_3$, its optical absorption spectrum is measured and it is established that its optical transitions are direct and the energy gap is characterized with 1.47 *eV*. Magnetic susceptibility of $Fe_{1.20}In_{1.87}Se_4$ is measured at 4-400 K and two different magnetic field, the magnetic phase transition of paramagnet to spin-glass is observed at 19 K.



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени академик Г.М. Абдуллаева

На правах рукописи

ДЖАХАНГИР ХАСАНИ БАРБАРАН

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $Cu_{4-x}Se_2$ И $(In, Ga)_2 S_3(Se_3)$ ЗАМЕЩЕННЫЕ Fe, Co, Ni

(2220.01- физика полупроводников)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по физике

БАКУ – 2013