

Az átmeneti fémek $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$) összetételű kvaterner kalkogenidjeinek kristályszerkezete, elektromos és hőelektromos tulajdonságai

MILYÁN Zhanna,^a KHYZHUN Oleg,^b SZEMRÁD Emil,^c MILYÁN Péter^a

^aAz Ungvári Nemzeti Egyetem Szilárdtestfizika és Szilárdtestkémia intézete, Ungvár, Pidhirna u.46, 88000, Ukrajna

^bUkrajna Nemzeti Tudományos Akadémiájának Anyagtudományok problémáival foglalkozó intézete, Kijev, Krzsizsanivszkij u.3, 03680, Ukrajna

^cII.Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola, Beregszász, Kossuth tér.6, 90202, Ukrajna

1. Bevezetés

Napjainkban jelentős érdeklődést váltanak ki a többkomponensű félvezetőanyagok. Ez a tény azzal magyarázható, hogy az egyszerű félvezetők alapján elkészített berendezések és műszerek műszaki karakterisztikái manapság elérik használhatóságuk elméleti határait. A többkomponensű anyagok e téren bizonyos előnyökkel rendelkeznek, mivel tulajdonságaikat – a komponensek összetétele és az előállítási technológia módosításával – szélesebb határokon belül lehet változtatni.

Új anyagok szintézise a tudományok fejlődésének jelenkori időszakában nagyon aktuális probléma. Ez lehetőséget nyújt olyan új ígéretes anyagok kutatásának fejlesztésére, amelyek kiszoríthatják a már régen ismert anyagokat, a szilíciumot és a germániumot a mikro- és optoelektronikában.

Igy például a SnS_2 , TiS_2 és ZrS_2 spinellszerkezetű kristályok olyan tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek lehetővé teszik elektromos szenzorokként, illetve lítiumtartalmú áramforrások katódjaként való alkalmazásukat. Azok között az anyagok között, amelyeket a nemlineáris optikában, az elektron- és infravörös(IR)-technikában felhasználnak vezető szerepet játszanak az $\text{A}^{\text{I}}\text{X}$, $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$, $\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2$, $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ típusú kalkogenidok, valamint analógjaik, amelyek az $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{III}}\text{-X}$, $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{II}}\text{-D}^{\text{IV}}\text{-X}$ és $\text{A}^{\text{I}}\text{-C}^{\text{III}}\text{-D}^{\text{IV}}\text{-X}$ rendszerekben képződnek (az A^{I} , B^{II} , C^{III} , D^{IV} - megfelelően a +1, +2, +3, +4 oxidációfokkal rendelkező kémiai elemeket jelenti, az X – a kalkogén elemeket).

A $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ti, Sn}$) összetételű normál vegyértékű fázisok köbös szerkezetű paraméterei csupán az ón kvaterner szulfidjai esetében ismeretesek^{1,2}. Ezen anyagoknak sokat ígérő szuperionos tulajdonságai vannak nagy elektromos vezetőképességgel és nem nagy tiltott sávval. Az átmeneti 3d-elemek kalkogenidjei közül az irodalomban csupán egyes adatok ismeretesek a $\text{Cu}_2\text{FeTi}_3\text{S}_8$ vegyületre vonatkozóan. Az adott munka célja a fent említett spinell szerkezetű anyagok szintézise, valamint elektromos vezetőképességük és a hőelektromotoros erő együtthatóinak meghatározása.

2. Kísérleti rész

A $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$) összetételű kvaterner vegyületeket szilárdfázisú módszerrel állítottuk elő két szakaszban. Az első szakaszban a nagy tisztaságú kiinduló anyagokat (réz – 99,99%, króm – 99,99%, mangán – 99,95%, kobalt – 99,99%, vas – 99,99%, nikkel – 99,999%, kadmium – 99,97%, titán – 99,99%, kén – 99,997%) vastagfalú kvarc ampullákba helyeztük, 10^{-3} mbar nyomásig kiszivattyúztuk a levegőt, az ampullákat beforasztottuk, majd elektromos tégelykemencében izzítottuk. Az ampullákat fokozatos melegítéssel 30 K/óra sebességgel 1170 K hőmérsékletig hevítettük és 12 órán keresztül kitartottuk, miután 870 K hőmérsékletig lehűtöttük. E hőmérsékletet 6 órán keresztül megtartottuk, miután a kemencét inerciós rezsimben lehűtöttük, ami azt jelenti, hogy az áramtalanított kemence fokozatosan szobahőmérsékletig hűlt le.

A szintézis második szakaszában a kapott reakciótermékeket achát dörzscsészében porrá zúztuk s e porból tablettákat préseltünk. Az ampullákban elhelyezett anyagokat a kemencében fokozatos hevítéssel 1170 K hőmérsékletig melegítettük (30 K/óra sebességgel) 12 órán keresztül, miután 870 K-re lehűtöttük. E hőmérsékleten az ampullákat 250 órán keresztül kitartottuk, majd hideg vízben edzettük. Az így nyert anyagmintákat használtuk fel kristályszerkezetük meghatározására és fizikai tulajdonságaik vizsgálatára³.

A kvaterner vegyületek kristályszerkezetének vizsgálatát pormódszerrel végeztük. A diffrakciós reflexek kísérleti intenzitásainak halmazát a Rietveld (CuK_α sugárzás) és a STOE STADI P Image Plate detektorral ellátott Huber Guinier kamera (AgK_α sugárzás) segítségével kaptuk a szögek $2\Theta = 10\text{-}100^\circ$ tartományában a pásztázás $0,02\text{-}0,05^\circ$ lépcsőzetes rezsimjében és 20-40 sec expozícióval. A kristályszerkezetek pontosítása céljából az intenzitások kiszámítását a CSD program segítségével végeztük, a kristályparaméterek korrigálását pedig a Rietveld módszerrel.

A kvaterner vegyületek anyagmintái elektrofizikai jellemzőinek tanulmányozása céljából e mintákat üvegen csiszoltuk, M20-M7 szemcsenagyságú csiszolóporok

^aMilyán Zhanna. Tel.: +380664660334; e-mail: tish-zhanna@yandex.ru

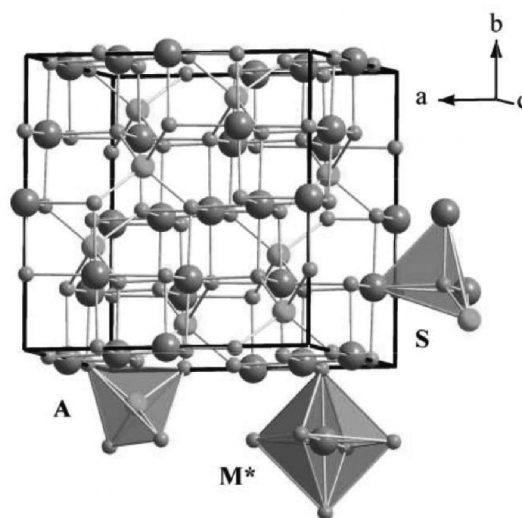
glicerines szuszpenzióit használva, amíg el nem értük a 0,5-0,8x1,2-2x4-6 mm³ mintaméreteket. A polirozást (fényesítést) Al₂O₃-tartalmú pasztákkal végeztük, amelyekben a csiszolóanyag szemcsemérete fokozatosan csökken (0,1 μ-tól 0,03 μ-ig) vagy a készen gyártott ГОИ-pasztát használtuk (a ГОИ – márkanév, amely arra utal, hogy a paszta a Szentpétervári (Oroszország) Állami Optikai Intézet készítménye).

A fajlagos elektromos vezetőképesség (ó) és a hőelektromotoros erő együtthatóit (á) egyenáramú szignállal négyzondás standard módszer segítségével mértük. Szorító túalakú érintkezőket használtunk vagy egyes esetekben azokat gallium-indium eutektikus ötvözet valósította meg. A méréseknél a feszültség 0-12 V között változott.

3. Az eredmények elemzése

A vegyületek kristályszerkezetét pormódszerrel tanulmányoztuk. Az adott vegyületek strukturájának alapjául a kénatomok háromrétegű szoros illeszkedése szolgál. Kristályrácsaikban az oktaéderez üregek 1/2 és a tetraéderez üregek 1/8 részének az M-Ti+Cr (Mn, Fe, Co, Ni) és Cu atomok statisztikus keverékének betöltési jellege okozza a szerkezet elemi cellájában levő oktantok differenciálódását és a kisebb méretű F-köbök keletkezését. Az ilyen nyolcszoros elemi cellában a rézatomok a kénatomok tetraéderez környezetében foglalnak helyett (1.ábra). A statisztikus keverék atomjai a központoszimmetrikus helyeket foglalják el, a kénatomok pedig – a 3-fogású – 3m monovariáns pozíciókban foglalnak helyett. A kénatom első

koordinációs szférája egy deformált tetraéder. A Cu₂B^{II}Ti₃S₈ fázisok egy izostruktur sort képeznek. Kristálykémiai szempontból a közöttük levő különbség a kationok arányában rejlik az elemi cellán belül Cu:B^{II}:Ti = 2:1:3.



1.ábra. A spinell szerkezetének elemi cellája és az atomok koordinációs poliéderei (Cu(A); B^{II}(M*); S(S))

Bizonyítást nyert, hogy a Cu₂B^{II}Ti₃S₈ (B^{II} – Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd) összetételű 3d-elemeket és titánt tartalmazó kvaterner réztartalmú szulfidok a normál vegyértékű kalkogénid-spinellek osztályába tartoznak (1.táblázat).

1.táblázat. A Cu₂B^{II}Ti₃S₈ vegyületek kristályszerkezeti paramétereit, ahol V - az elemi cella térfogata; (B^{II}(Ti)-S) - az atomok-közötti távolságok

Vegyület	Szerkezeti típus	Térce csoport	a, nm	V, nm ³	(B ^{II} (Ti)-S), nm
Cu ₂ CrTi ₃ S ₈	Spinell MgAl ₂ O ₄	Fd-3m	0,99702(1)	0,99108(4)	0,2429(3)
Cu ₂ MnTi ₃ S ₈			1,00353(1)	1,01063(3)	0,2450(2)
Cu ₂ FeTi ₃ S ₈			1,00041(1)	1,00122(4)	0,2447(3)
Cu ₂ CoTi ₃ S ₈			0,99003(2)	0,97039(6)	0,2406(3)
Cu ₂ NiTi ₃ S ₈			0,99716(1)	0,99152(3)	0,2438(2)

Az elektrofizikai vizsgálatok során a kontaktusok ohmos jellegét volt-ámpér összefüggéssel vizsgáltuk, amely lineáris jellegét mutatott.

A hőelektromotoros erők együtthatói alapján meghatároztuk, hogy mindegyik Cu₂B^{II}Ti₃S₈ polikristály-

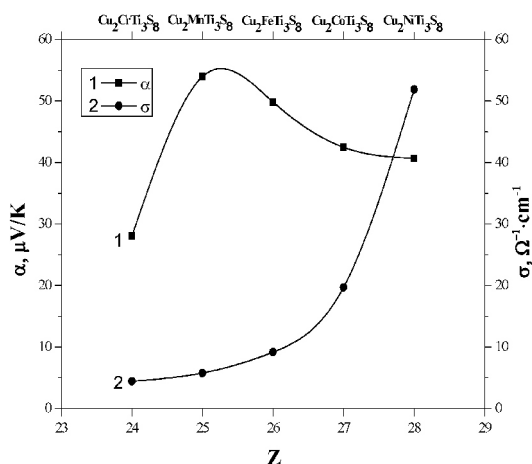
mintának n-típusú elektromos vezetőképessége van. A 2.táblázat összefoglalja a hőelektromotoros erők együtthatóit (α), a fajlagos elektromos vezetőképesség (σ) valamint a fajlagos ellenállás (ρ) értékeit valamennyi vizsgált anyagminta esetében T=295 K hőmérsékleten.

2.táblázat. A Cu₂B^{II}Ti₃S₈ vegyületek elektrofizikai tulajdonságai, ahol Z - a B^{II} kémiai elem rendszáma

Vegyület	A vezetőképesség típusa	α, μV/K	ρ, Ω.cm	σ, Ω ⁻¹ .cm ⁻¹	Z
Cu ₂ CrTi ₃ S ₈	n	28,02	0,23	4,44	24
Cu ₂ MnTi ₃ S ₈		53,94	0,17	5,79	25
Cu ₂ FeTi ₃ S ₈		49,83	0,11	9,18	26
Cu ₂ CoTi ₃ S ₈		42,45	0,05	19,68	27
Cu ₂ NiTi ₃ S ₈		40,65	0,02	51,88	28

A 2. ábra szemlélteti a $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ anyagminták elektromos vezetőképességének (σ) és hőelektromotoros ereje együtthatójának (α) függvényét a vegyületekben található B^{II} elemeknek a kémiai elemek Mengyelejev-féle táblázatában szereplő rendszámától.

A 2. táblázat és a 2. ábra adatainak elemzéséből az a tény tűnik ki, hogy a vizsgált anyagoknak jelentős n-típusú vezetőképessége van 295 K hőmérsékleten, ami nem tipikus a kvaterner szulfidokra. Azonkívül, a B^{II} kémiai elem rendszámának (Z) növekedésével a fajlagos elektromos vezetőképesség növekszik. A $\text{B}^{\text{II}} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ elemek az olyan átmeneti fémekhez tartoznak, amelyeknek a 3d-elektronhéjuk betöltetlen.



2. ábra. A $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ polikristályos anyagminták hőelektromotoros ereje együtthatójának és fajlagos áramvezetőképességeinek függvénye a B^{II} kémiai elem rendszámától $T=295$ K hőmérsékleten (σ – fajlagos áramvezetőképesség, α – a hőelektromotoros erő együtthatója)

Ebből kiindulva azt feltételezzük, hogy a vizsgált $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ kvaterner szulfidokban a d-elemeknek a szennyeződési sávban nyilvánul meg a vezetőképessége, melynek eredete a B^{II} kémiai elem d-állapotában rejlik. Az ilyen d-sáv a vezetési sáv alatt helyezkedhet el (3. ábra). A legvalószínűbb, hogy a d-sáv alkotta vezetés a B^{II} kémiai elem legközelebbi szomszédos atomjai d-elektronjainak aktivációs ugrásaival magyarázható az olyan energetikai állapotokon keresztül, amelyek a Fermi szint (E_F) közelében helyezkednek el⁴.

Az ajánlott modell helyességét bizonyítja az a tapasztalt törvényszerűség, amely szerint az elektromos vezetőképesség növekszik a B^{II} -elem rendszámának növekedésével (2. ábra), vagyis a kisebb rendszámú B^{II} -elemek hatása kisebb. Eközben a Fermi-szint felemelkedik a vezetési sáv irányában és megnövekszik az elektronok gerjesztésének valószínűsége $W \sim \exp(-E_F/kT)$ a d-sávból a vezetési sávba.

Az elektromos vezetőképesség jelentősebb növekedését észleljük a $Z \geq 26$ (2. ábra), ami azzal magyarázható, hogy ebben az esetben a B^{II} kémiai elemek d-elektronhéjai már telítettebbek elektronokkal., melyek aktív részt vesznek a szennyezéses áramvezetésben. Ez utóbbiban az elektronok mozgékonyasága sokkal nagyobb, mint a d-sávban az ugrásszerű vezetéskor. Nyilvánvaló, ezzel magyarázható a $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) kvaterner vegyületek áram-vezetésének jelentős növekedése.



3. ábra. Az energetikai állapotok modellje, mely megmagyarázza a $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ félvezető vegyületek áramvezetőképességét a B^{II} kémiai elemek által létesített d-sávval

Amint az 1. táblázatból következik, a $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ vegyületek kristályszerkezeti paraméterei kis mértékben különböznek egymástól, ami arra enged következtetni, hogy a megvizsgált kvaterner vegyületek sáv szerkezeteinek hasonlóknak kell lennie.

Igy tehát, az értekezésben beszámoltunk⁵ a $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) összetételű kvaterner vegyületek szintéziséről, kristályszerkezetük vizsgálatáról és az elektrofizikai tulajdonságaik tanulmányozásáról. Mindezek alapján úgy véljük, hogy az adott anyagok gyakorlati alkalmazást nyerhetnek mint elektródaktív anyagok grafitpasztájú szenzorok készítésénél.

Hivatkozások

- Garg, G.; Bobev, S.; Ganguli, A. K. *J. Alloys Compd.* **2001**, 327, 113-115.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01549-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01549-3)
- Garg, G.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Lobanov, M. V.; Greenblatt, M.; Maddanimath, T.; Vijayamohan, K.; Ganguli, A. K. *J. Sol. Stat. Chem.* **2003**, 174, 229-232.
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00240-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00240-8)
- Sachanyuk, V. P.; Fedorchuk, A. O.; Oleksyuk, I. D.; Parasyuk, O. V. *Mat. Res. Bull.* **2007**, 42(1), 143-148.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.05.001>
- Mott, N.; Davis, A. *Elektronfolyamatok nemkristályos anyagokban.* Moszkva, **1974**, 163-167.
- Laganovsky, A. V.; Kormosh, Zh. O.; Sachanyuk, V. P.; Parasyuk, O. V. *Materials Science and Engineering.* **2008**, 28, 1112-1116.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.05.002>

Crystal structure, electric and thermoelectric properties of quaternary chalcogenides of transition metals $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$)

New quaternary polycrystalline compounds $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$) were studied in the present work. The obtained new compounds can be investigated as possible new promising materials for micro- and optoelectronics which might substitute well known materials like silicon and germanium.

Complex sulfides of transition 3d-element, copper and titanium, $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$) belong to full-valence chalcogenide spinels. The sulphur atoms in the $\text{Cu}_2\text{MTi}_3\text{S}_8$ thiospinels are arranged in a cubic close-packing (ccp) arrangement: the M^{2+} ($M=\text{Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cd}$) and Ti^{4+} ions occupy randomly the $16d$ octahedral Wyckoff positions, whilst Cu^{2+} ions reside in the $8a$ tetrahedral sites defined by the anion array. In the spinel-like structure, there are other sites (mainly, $16c$ octahedral, $8b$ and $48f$ tetrahedral), which are empty. Probably, the peculiarities of the crystal structure and positions of the constituting atoms in it define interesting physical and chemical properties of the $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$) thiospinels. Chalcogenides with the common formula $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$, $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$, $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, as well as relative compounds forming in the $\text{A}^{\text{I}}-\text{B}^{\text{II}}-\text{C}^{\text{III}}-\text{X}$, $\text{A}^{\text{I}}-\text{B}^{\text{II}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}$, $\text{A}^{\text{I}}-\text{C}^{\text{III}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}$ systems are proved to be very promising materials for application in non-linear optics, electronic and infra-red optoelectronic techniques.

In the present work, main parameters of the crystalline $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ compounds, peculiarities of their electrical conductivity and values of bulk thermo-EMP were studied.

The quaternary $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ compounds were derived for the present experimental studies employing the method of solid-state synthesis. Batches with corresponding amounts of pure elements (Cu – 99.99 wt.%, Cr – 99.99 wt.%, Mn – 99.95 wt.%, Co – 99.99 wt.%, Fe – 99.99 wt.%; Ni – 99.999 wt.%; Cd – 99.97 wt. %, Ti – 99.99 wt. %, S – 99.997 wt.%) were preliminary synthesized in quartz ampoules with conical bottoms.

The growth was carried out in a two-zone furnace with a constant temperature gradient. The temperature gradient at the crystallization interface was set to be $30 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$. We made an annealing of the crystals at 720 K for 48 h and then they were heated to 1170 K with speed of $30 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ followed by annealing the crystals over 6 h duration.

At the second stage of the synthesis, the obtained products of reaction were finely grinded in an agate mortar and then compressed into tablets.

The ampoules were heated in a furnace, with no intermediate stops, to 1170 K (at $30 \text{ K} / \text{h}$) for 12 hours and cooled to a temperature of 870 K. The ampoules were annealed at 870 K for 250 h and then quenched in cold water. The samples obtained were used to study the crystal structure and physical properties.

After finishing the above-mentioned synthesis, the furnace was switched off and the crystals were cooled to room temperature. It has been established that all these compounds belong to n-type semiconductors according to their sign of thermo-EMP. They possess promising superionic properties with high values of conductivity and small band gap widths.

The physical model that explains the mechanism of dependence of specific electrical conductivity on chemical element B^{II} in the $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ compounds has been proposed in the present work. Quaternary sulfides $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ may possess doping d-element conductivity which is formed by d-states of the element B^{II} . Such d-zone may be positioned lower than the conduction zone. The most possible case is that the d-zone conductivity may be caused by activation jumps of d-electrons between the nearest atoms of the element B^{II} by electronic states which are positioned very closely to the position of the Fermi level.

The proposing model is a rather qualitative approach; however, it explains reasonably the results obtained. The confirmation of the proposed model is an observed increase of the σ value with increasing atomic number of the element B^{II} in the $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ compounds studied.

Our results indicate that significant increase in electrical conductivity is observed for the $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ compounds for B^{II} elements with $Z \geq 26$. This effect is explained by an increase in filling d-shell electrons in the case of the B^{II} chemical elements participating in the impurity conductivity. It is worth mentioning that the unit-cell parameters of the $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$) compounds are very close to each other. This fact indicates that the difference in the electronic structure of those quaternary spinel-like compounds should be insignificant.

Such layered crystals possessing the spinel-like structure reveal a number of physical and chemical properties which allow application of materials based on them as very promising electrode-active compounds for the use in graphite paste sensors as well as cathodes in lithium current sources.