

## $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ MONOKRİSTALLARININ RENTGENOQRAFİK TƏDQIQI VƏ MAQNİT QAVRAYICILIĞI

**G.M. AĞAMİRZƏYEVA, Q.M. CƏFƏROV, S.K. ORUCOV, Q.H. HÜSEYNOV**

*Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu*

*Az-1143, Bakı, H. Cavid, 33*

$\text{CuFeSe}_2$  polikristal nümunələrinin qaz fazadan və ərintidən kristallaşma prosesində formalaşması monokristalların rentgenoqrafik tədqiqatı zamanı sistemdə rombik qəfəsdə kristallaşan yeni fazanın əmələgəlməsi müşahidə edilmişdir. Alınan monokristalların kimyəvi analizinə görə tərkib  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ -yə uyğundur. Onun qəfəs sabitləri;  $a=7,980\text{Å}$ ,  $b=7,8\text{Å}$ ,  $c=13,3331\text{Å}$ ,  $V_{qəf}=831,08\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{rent}}=6,17\text{qr/sm}^3$ , fəza qrupu  $Pnma$ ,  $Z=8$ .  $35\text{K}<T\leq 400\text{K}$  intervalında və  $H=1$ ; 2 Tl maqnit sahələrində maqnit qavrayıcılığı tədqiq edilmiş və  $T_N=350\text{K}$ -də maqnit fəza keçidinin baş verməsi müşahidə edilmişdir ki, bu da  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ -nin kvazibirölcülü antiferromaqnit sistemlərə xas olan xassəyə malik olmasını göstərir.

### Giriş

Məlumdur ki, müasir elektron texnikası üçün prespektiv materiallar tərkibində 3d, 4f elementləri olan, materiallara tələb böyükdür. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, bu tip birləşmələrin böyük əksəriyyəti yarımkeçirici xassəyə malikdir və 3d, 4f səviyyələrinin dolma qaydasından asılı olaraq maqnit və seqnetoelektrik xassələrə də malik olurlar. Elə bu səbəbdən də son vaxtlar xalkopiritin Se, Te-lu kimyəvi və quruluş analoqlarına maqnit yarımkeçirici birləşmələr olduqlarına görə maraq artmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, təkcə 1992-c ildə  $\text{CuFeSe}_2$ -nin alınma texnologiyasına, kristal quruluşuna və maqnit xassələrinə bir neçə məqalə həsr edilmişdir [1,5]. Birinci işdə,  $\text{CuFeSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$  homoloji sırada fəzaəmələgəlmə prosesinin rentgenoqrafik tədqiqatı nəticəsində müəyyən edilmiş, onun kristal quruluşuna baxılmış və maqnit qavrayıcılığı tədqiq edilmişdir. Müəlliflərə görə [1]  $\text{CuFeSe}_2$  zəif maqnit xassəsinə malikdir və onun kristal quruluşu xalkopiritdən fərqli olmaqla yanaşı elektrik keçirmə mexanizmi metallik xarakterə uyğundur. Onların təklif etdiyi quruluş modelinə görə Cu və Fe atomları  $P\bar{4}2c$  fəza qrupu çərçivəsində (qəfəs sabitləri  $a=5,53\text{Å}$ ,  $c=11,05\text{Å}$ -ə) uyğun olaraq (0 0 0), (0 1/2 0) vəziyyətlərdə paylanırlar və bu da quruluşda metal-metal əlaqəsi yaradır.

Digər müəlliflərin [2]  $\text{CuFeSe}_2$ -nin kristal quruluşuna həsr edilən məqalədə isə iş [1]-dən fərqli olaraq atomların kristal qəfəsdə paylanması iki variantda yerinə yetirilmişdir:

Variant. I	Cu(1)-də	2(a)	0, 0, 1/4
	Cu(2)-də	2(e)	0, 0, 0
	Fe-da	4(m)	0, 1/2, 0
Variant. II	Fe(1)-də	2(a)	0, 0, 1/4
	Fe(2)-də	2(e)	0, 0, 0
	Cu-da	4(m)	0, 1/2, 0

Qeyd etmək lazımdır ki, hər iki işin quruluş tədqiqatları eyni fəza qrupu ( $P\bar{4}2c$ ) və qəfəs sabitləri ( $a=5,53\text{Å}$ ,  $c=11,05\text{Å}$ ) çərçivəsində aparıldığından nəticə etibarilə birbirindən o qədər də fərqlənmirlər. Burada vacib bir məsələni də qeyd etməyə ehtiyac duyulur ki, bu da hər iki işdə tədqiq edilən nümunələrin kimyəvi tərkib analizinin aparılmamasıdır. Bu məsələnin vacibliyini sübut edən iş [3,4]-də alınan sintez nümunələrinin rentgenfəza və monokristalların kimyəvi analiz nəticələrinə nəzər salmaq. Göstərilən işdə sintez olunmuş  $\text{CuFeSe}_2$  polikristal nümunələrindən qaz fazadan alınan monokristalların rentgenoqrafik və kimyəvi analizlərinin nəticələri araşdırılmış və iş [5]-də onlardan biri haqqında qısa xülasə çap etdirilmişdir. Qeyd olunan eksperimental nəticələrin yenidən araşdırılması göstərmişdir ki,  $\text{CuFeSe}_2$ -nin kristallaş-

ma prosesi bir sıra faktlarla bağlıdır. Belə ki, qaz fazadan kristallaşma prosesində daşıyıcı kimi  $I_2$ -nin iştirakı ilə aşağıda göstərilən monokristalların alınması reallaşır. Müşahidə edilən 4 müxtəlif tip morfolojiyalı kristalların rentgen-fəza analizi tetraedr və lövhə formalı kristalların tetraqonal, poluoktaedr formalı kristalların kubik və zəncirvari tetraedrik formaların isə rombik fazalar olması müəyyən edilmişdir. Kristalloqrafik hesablar göstərmişdir ki, birinci kristallar  $I\bar{4}2d$  simmetriyalı xalkopirit, ikinci kristallar  $P\bar{4}2c$  simmetriyalı kristallar, kubiklər  $\text{Cu}_{1,2}\text{I}_2$ , [6] sonuncu kristallar isə quruluşu müəyyən edilməmiş fazadır. Maraqlıdır ki, aparılan kimyəvi analiz nəticələri göstərmişdir ki, ikinci kristallarda anion çatışmazlığı var və bu defekt təxminən 6-8% arasındadır. Bizə belə gəlir ki, xalkopirit variantı quruluşunun dəyişməsi bilavasitə bununla əlaqədardır.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, xalkopiritdə ( $\text{CuFeSe}_2$ ) təzahür edən bir sıra unikal xassələrin mövcud olması xalkopirit analoqlarına da diqqəti artırmışdır, elə bu səbəbdən də yuxarıda qeyd edilən məqalələrlə yanaşı  $\text{CuFeSe}$ -n fiziki xassələrinə də bir sıra məqalələr həsr olunmuşdur. Qeyd edək ki, bu məqalələrdə [6-9] əsas etibarilə  $\text{CuFeSe}_2$ -nin müxtəlif üsullarla sintez prosesi, monokristalların göyərdilməsi, elektrofiziki xassələri, Messbauer və neytron difraksiyaları ilə Fe atomlarının valent halları, maqnit xassələri, spin-dalğa sıxlığı məsələləri və s. işıqlandırılmışdır. Qeyd edilən tədqiqat işlərinin hamısında mübahisə doğuran bir fikir aşılınır ki, Fe atomları bu sistemdə  $3^+$  valent halındadır. Lakin maqnit momentinin kiçik qiymətə malik olması ( $1,75\mu_B$ ) və müxtəlif müəlliflərin eksperiment nəticələrindəki uyğunluqlar bir qədər tamamlanmamış kimi görünür. Belə ki, maqnit momentinin kiçik qiymətə malik olması  $\text{CuFeSe}_2$ -də yüksək kovalentliklə izah edilməsi, bu kristallarda metallik keçiriciliklə uyğunlaşmır. Belə ki, [10]-cu işdə Cr, Fe üçün alınan maqnit momentinin üçvalentli Cr, Fe atomlarına uyğunsuzluğu təkcə yüksək kovalentliklə yanaşı bu tip materialların maqnit yarımkeçirici olduqları üçün 3d elektronlarının bir hissəsinin keçiricilik zonasına keçməsi ilə izah edilir ki, bizə görə bu variant 3d elementlərinin valentlikləri dəqiq qəbul ediləndir.

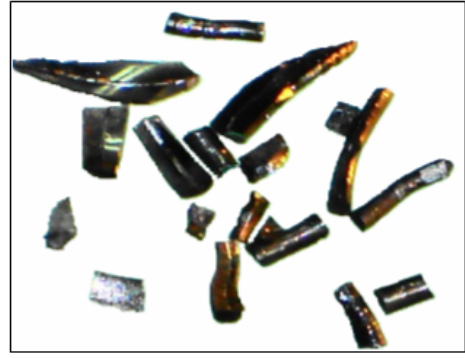
Bu məqalə Cu-Fe-Se sistemində reallaşan  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$  monokristallarının alınması, quruluş xüsusiyyətləri, maqnit qavrayıcılığı və alınan nəticələrin müzakirəsinə həsr edilmişdir.

### Eksperimental hissə və nəticələrin təhlili

Giriş hissədə  $\text{CuFeSe}_2$ -nin qaz fazadan kristallaşma prosesində reallaşan fazaların rentgenoqrafik tədqiqat nəticələrinin mahiyyətindən müfəssəl məlumatlar vermişdik. Onu da qeyd etmişdik ki, sistemdə reallaşan fazalardan biri (dör-

düncüsü) yenidir və [4]-cü işdə o, psevdokub, [5]-ci işdə isə monoklin faza kimi şərh edilmişdir. Bu məsələnin dəqiqləşməyə ehtiyacını nəzərə alaraq bu fazanın ərintidən də monokristallarının alınmasını vacib bilərək  $\text{CuFeSe}_2$ -ni yenidən sintez etdik (5qr). Brimen üsulu ilə kristallaşma prosesinə başladıq. Bunun üçün seçilən üsula qoyulan tələblərə əməl etməklə təcrübə qoyuldu. Aparılan təcrübələri bir neçə dəfə təkrar etsək də, həmişə soyuma prosesinin  $\sim 870\text{K}$  ətrafında ampulanın çatlaması nəticəsində prosesi başa çatdırmaq mümkün olmadı. Bu çətinliyi aradan qaldırmaq üçün 2-qat ampula sisteminə keçdik və prosesi təkrarladıq. Proses bitdikdən sonra ampula peçdən götürüldü və məlum oldu ki, 5 qr-lıq kütlənin bir hissəsi çatlamış birinci ampuladan çıxaraq ikinci ampulanın dibinə (soyucu zona) tökülmüş, metallik parıltıya malik monokristallar şəklində kristallaşmışdır. Alınan monokristalların və birinci ampulada kristallaşan kütlənin rentgenoqrafik tədqiqatı göstərmişdir ki, birinci ampulada qalan kristallik kütlə qaz fazadan alınan birinci üç fazanın qarışığından ibarət kütlədir. İkinci ampulada kristallaşan kütlə isə bir fazadan ibarətdir və onlardan alınan rentgen difraksiya mənzərəsi birinci ampuladakılardan fərqlidir. Tədqiq edilən monokristalların ümumi görünüşü şək.1-də verilmişdir.

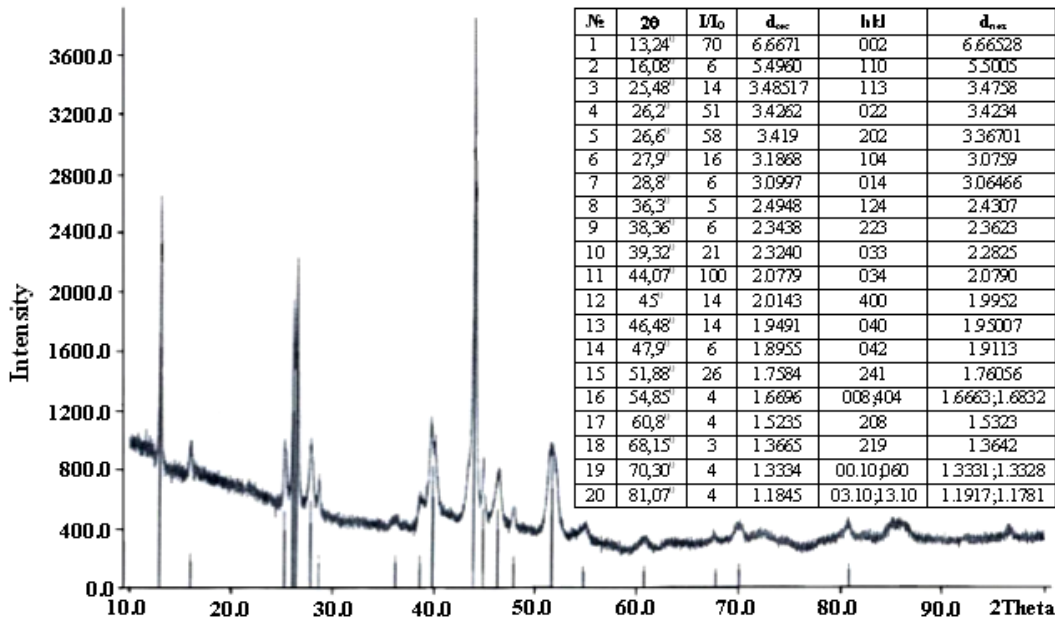
Kristallaşma prosesinə ümumi yanaşmadan məlum olmuşdur ki, qaz fazadan kristallaşma prosesi kimi ərintidən də kristallaşma zamanı təxminən  $870\text{K}$  temperaturda parçalanma baş verir və nəticədə götürülən kütlənin bir hissəsi qaz şəklində sublimasiya olunur, ampulanın boş hissəsinə yığılaraq yüksək təzyiqlə yaradır, nəticədə ampula çatlayır qaz halında olan sublimat sistemdən ayrılır.



Şəkil 1.  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$  monokristallarının ümumi görünüşü (böyümə 3 dəfə)

İlk növbədə sublimasiya nəticəsində alınan monokristalların tərkibinin hansı elementlərdən təşkil olmasını müəyyən etmək lazım idi. Bunun üçün EDX (Energiy Dispersive X-ray Analysis) analiz üsulu seçildi və nəticədə monokristalların kimyəvi tərkibinin atomar faiz ilə  $54,52 \pm 38\%$  Cu,  $10,02 \pm 0,77\%$  Fe və  $35,46 \pm 4,0\%$  Se-dən ibarət olması müəyyənləşdi ki, bu da  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$ -yə uyğun olduğunu təsdiq edir.

Növbəti etapda alınan monokristalların simmetriyası və qəfəs sabitlərinin təyin edilməsi lazım idi. Rentgenoqrafik tədqiqatlar üçün eksperimental əsaslar, ilk növbədə monokristallarda kristal qəfəsin ümumi səpilmə mənzərəsini müşahidə etməkdən ibarətdir. Bunun üçün avtodifraktometr-də ( $\text{CuK}_\alpha$ -şüalanma, Ni-filtr) tədqiq edilən  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$  monokristallarından  $10^\circ < 2\theta < 85^\circ$  intervalında rentgendifraksiya alınmışdır. Alınan difraksiya mənzərəsi şək.2-də verilmişdir.



Şəkil 2.  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$  monokristallarından alınmış rentgendifraksiya mənzərəsi. Əlavədə hesablanmış kristalloqrafik məlumatların cədvəli.

Şək.2-yə əlavədə isə həmin difraksiya mənzərəsindən hesablanmış kristalloqrafik məlumatlar verilmişdir.  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$  monokristallarından alınan difraksiya mənzərəsinin və hesablanmış kristalloqrafik məlumatların təhlili göstərmişdir ki, tədqiq edilən monokristallar rombik qəfəsə malikdir və qəfəsin parametrləri:  $a=7,980\text{Å}$ ,  $b=7,80\text{Å}$ ,  $c=13,333\text{Å}$ ,  $V_{\text{qaf}}=831,08\text{Å}^3$  fəza qrupu Pnma,  $Z=8$ ,  $\rho_{\text{rent}}=6,17\text{qr/sm}^3$  kimidir.

Məlumdur ki, alınan qəfəs sabitləri Cu-S sisteminə formalaşan və qeyristexiometrik faza kimi qəbul edilən bir-

ləşmələrdən biri - Anilit- $\text{Cu}_7\text{S}_4=2\text{Cu}_3^{1+}\text{Cu}_{0,5}^{2+}\text{S}_2$  üçün xarakterikdir ( $a=7,89$ ;  $b=7,84$ ;  $c=11,01\text{Å}$ ;  $Z=4$ ;  $\rho=5,68\text{qr/sm}^3$ ) [11].

$\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$  üçün müəyyən edilmiş kristalloqrafik sabitlər  $\text{Cu}_3\text{CuS}_2$  ilə müqayisə edildikdə məlum olur ki, onlar arasında tam analogiya olsa da müəyyən fərq də var. Bu fərq  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$  qəfəsinin həcmi Anilitə ( $\text{Cu}_3\text{CuS}_2$ ) nisbətən bir qədər böyükdür. Bu isə, bizə belə gəlir ki, kükürd atomlarının ion radiusunun ( $1,83\text{Å}$ ) Se atomlarına nisbətən ( $1,92\text{Å}$ ) kiçik

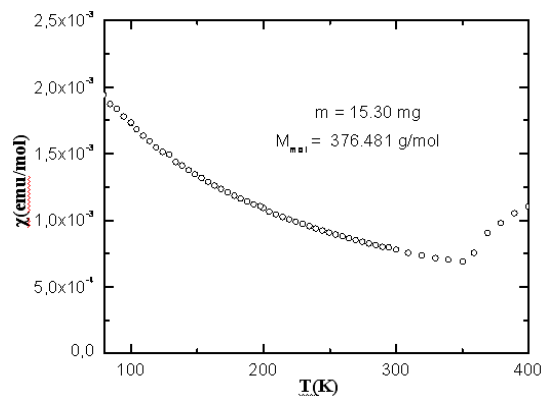
ilə bağlıdır. Beləliklə də, hesab etmək olar ki, hər iki qərsin kristal quruluşu izostruktur sayıla bilər.

Məlumdur ki, Anilitin-Cu<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub> quruluşunda kükürd atomlarının kubik kip yerləşmə qaydası ilə əmələ gətirdiyi karkasda oktaedrik boşluqlar vakantdır və mis atomları əsasən tetraedr və üçbucaqlarda məskunlaşmışlar. Bu baxımdan Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>-də 2 valentli dəmir atomlarının oktaedrik boşluqlarda statistik vəziyyətdə paylanmasına şərait yaranır.

### Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>-nin maqnit qavrayıcılığı

Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> monokristallarının maqnit qavrayıcılığı 80-400K temperaturunda maqnit sahəsinin 2Tl qiymətində rəqqaslı SKVID-maqnitometrə tədqiq edilmişdir. Şəkil 3-də tədqiq edilən kristalin maqnit qavrayıcılığının temperaturdan asılılıq əyrisi verilmişdir.

Aparılan maqnit ölçüləri nəticələrindən məlum olmuşdur ki, Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> monokristallarının maqnit qavrayıcılığının temperatur asılılığı mahiyyətə kvazibirölçülü antiferromaqnitlərə xas olan xarakterə uyğundur [12].



Şəkil 3. Cu<sub>2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> monokristallarının maqnit qavrayıcılığının temperatur asılılığı

Qavrayıcılıq əyrisinin temperaturdan asılılığından görüldüyü kimi  $T=350\text{K}$ -dən aşağı ( $T_N=350\text{K}$ ) sistem antiferromaqnit keçidinə məruz qalır, buda maqnit nizamlanmasında ferromaqnitlərdən fərqli olaraq spinlərin paralel düzülüşünə uyğundur.

- |   |  |
|---|--|
| <p>[1] J. Lamazares, F. Gonzales-Jimenez, E. Jaimes et.al. J. of Magnetism and Magnetic Materials. 1992, v. 104-107, p. 997-998.</p> <p>[2] J.M. Delegado, G. Diaz de Delegado. Mat. Res. Bull. 1992, v. 27, p. 367-373.</p> <p>[3] A.I. Najafov, G.G. Guseynov, O.Z. Alekperov, J. of Physics and Chemistry of Solids. 2003, №64, p.1873-1875.</p> <p>[4] A.I. Nadjafov, G.G. Guseynov, T.S. Mamedov i. dr. Izv. NAN 2002, №5, s.63-68. (in Russian).</p> <p>[5] Yu.G. Asadov, G.M. Agamirzoyeva, G.G. Guseynov i dr. «Magnitniye svoystva monokristallov Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>». XII Nacionalnaya konferenciya po rostu kristallov NKRK-2006. Tezisi dokladov. Moskva, s.317. (in Russian)</p> | <p>[6] J.C. Woolley, A.M. Lamarche, G. Lamarche et al. J. of Magnetism and Magnetic Materials. 1996, v.164, p. 154-162.</p> <p>[7] Eun Chung Choi, Hang Nam Oak, Kyung Seon Baek., et al. J. of the Korean Physical Society, 1996, v. 29, №6, p.789-791.</p> <p>[8] F.Gonzales-Jimenes, E.Jaimes, A.Rivas. et.al. Physica 1999, B259-261, p.987-989.</p> <p>[9] Qingyi Lu, Junqing Hu, Kaibin Tang. et.al. J. of Crystal Growth, 2000, v. 217, p. 271-273.</p> <p>[10] R.A. Sadikhov, V.N. Zarickiy, Dj. Mezom i.dr. Kristallografiya, 2001, t. 46, №1, s.28-32. (in Russian).</p> <p>[11] By Kichiro Koto, Nobuo Morimoto. Acta Cyst. 1970, B26, p. 915-924.</p> <p>[12] S. Tiwary, S. Vasudevan. Phys. Rev. B, 1997, v.56, p.7821.</p> |
|---|--|

**G.M. Agamirzoyeva, G.M. Jafarov, S.K. Orujov, Q.Q. Quseynov**

### X-RAY DIFFRACTION AND MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> SINGLE CRYSTALS

By X-ray diffraction analysis of single crystal phases of obtained samples of CuFeSe<sub>2</sub> synthesis from gas phase and melt during the crystallization the formation of Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> composition single crystals has been revealed. Rhombic lattice constants:  $a=7.980\text{\AA}$ ,  $b=7.8\text{\AA}$ ,  $c=13.3331\text{\AA}$ ,  $V_{\text{cell}}=464.1\text{\AA}^3$ ,  $\rho=6.17\text{gr/cm}^3$ , sp.gr.  $Pnma$ ,  $Z=4$ .

Magnetic susceptibilities in interval temperature  $35\text{K}\leq T\leq 400\text{K}$  and  $H=1$ ; 2 Tl magnetic fields have been measured. It is established that magnetic transition at  $T_N=350\text{K}$  takes place. Analysis of magnetic experiments allows us to establish that Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> shows the properties which are character for one-dimensional antiferromagnetic systems.

**Г.М. Агамирзоева, К.М. Джафаров, С.К. Оруджов, Г.Г. Гусейнов**

### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>

При рентгенографическом исследовании монокристаллических фаз, полученных в процессе кристаллизации образцов, синтеза CuFeSe<sub>2</sub> из газовой фазы и расплава выявлены образования монокристаллов состава Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub>. Константы ромбической решетки:  $a=7,980\text{\AA}$ ,  $b=7,8\text{\AA}$ ,  $c=13,3331\text{\AA}$ ,  $V_{\text{яче}}=831,08\text{\AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}}=6,17\text{гр/см}^3$ , пр.гр  $Pnma$ ,  $Z=4$ .

В температурном интервале  $35\text{K}\leq T\leq 400\text{K}$  и  $H=1$ ; 2 Tl магнитных полях измерены магнитные восприимчивости. Установлено, при  $T_N=350\text{K}$  происходит магнитный фазовый переход. Анализ магнитных экспериментов позволил установить, что Cu<sub>3</sub>Fe<sub>0.5</sub>Se<sub>2</sub> проявляет свойства, характерные для одномерных антиферромагнитных систем.

Received:17.01.08