

Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRİK VƏ TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

**N.A. ƏLİYEV^{1,2}, A.İ. CABBAROV¹, İ.R. ƏMİRASLANOV¹, Y.İ. ALİYEV²,
M.A. MAHMUDOVA^{1,3}, F.H. MƏMMƏDOV¹, L.V. RÜSTƏMOVA¹**

¹Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu, H. Cavid pr.131, AZ-1073, Bakı, Azərbaycan

²ADPU, Üzeyir Hacıbəyli küçəsi, 68, AZ1000, Bakı, Azərbaycan

³Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azadlıq pr. 34, AZ-1010, Bakı, Azərbaycan

E-mail: nergiz_25@mail.ru

Sintez edilmiş Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} kristalında 293-950 K intervalında xüsusi müqavimət (ρ), elektrikkeçirmə (σ) və termo-e.h.q.-si (S) ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, kristalın elektrik ölçülərində otaq temperaturundan 350K-ə qədər kiçik yarımkəciyi və yarımmetal temperatur asılılığının anomaliaları 350-540K -ə qədər sürətlə artır, 540 K-də maksimuma çatır, 540K-620K intervalında birinci quruluş faza keçidi baş verir. 620K-684K-ə qədər xüsusi müqavimət (ρ) azalır, elektrikkeçirmə (σ) isə artır, 684K-717K intervalında ikinci quruluş faza keçidi baş verir, 717K-800K intervalında yenə sürətlə artır, 800K-dən sonra yenidən yarımkəciyi xassəsi özünü biruzə verir. Termo-e.h.q.-nin (S) qiyməti isə 293-550K-ə qədər sürətlə azalır, 550K-dən 800K-ə qədər dəyişməz qalır, 800K-dən sonra tip dəyişmə müşahidə olunur.

Açar sözləri: Elektrik keçiriciliyi, termo-e.h.q., faza keçidi, rentgendifraksiya, xüsusi müqavimət.

DOI:10.70784/azip.2.2025237

1. GİRİŞ

Müasir materialşünaslığın əsas məsələlərindən biri yeni yarımkəciyi, fotoelektrik, termoelektrik, maqnit və s. materialların fasiləsiz axtarışı və ətraflı tədqiqidir. Bu məsələnin həlli müvafiq çoxkomponentli sistemlərin fiziki-kimyəvi analizi və termodinamikası sahəsində sisteməlik fundamental tədqiqatlar aparılmasını tələb edir. Cu-X(S,Se,Te) sistemlərindən əmələ gələn üçlü birləşmələr müasir elm və texnikanın mühüm materialları sırasına daxildir. Son illərin tədqiqatları və ədəbiyyat məlumatlarının analizi Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} birləşməsinin yüksək temperaturda, vakuumda, rentgendifraksiya üsulu ilə tədqiq edildiyi [1], Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5}-in (α -faza) qəfəs parametrləri $a=4.162 \text{ \AA}$, $c=20.66 \text{ \AA}$, fəza qrupu R-3m, $Z=3$ olduğu məlum olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bu α -faza β -Cu₂Te-nin üç paketli politipli strukturudur və 558 K-də $a=5.899 \text{ \AA}$ qəfəs sabiti ilə kub fazaya keçir. Cu-X sistemi (X- S, Se,Te) çox mürəkkəb və nadir stexiometrik tərkibli birləşmələrdir. (Cu-Se) [2, 3, 4, 5] və mis-tellur (Cu-Te) [6,7] sistemi üçün, məsələn, 33-45 atom faizli tellur konsentrasiyası diapazonunda, mineralogiyada Cu₂Te (Weissite), Cu₇Te₅ (Riccardite) və CuTe – (Vulkanit) kimi tanınan qeyri-stexiometrik tərkibli üç birləşmə müşahidə olunur. Mis-tellur(Cu-Te) sistemi Cu-S və Cu-Se xalkagenidlərindən fərqlənərək, müxtəlif kristal strukturuna malikdir. Bu Cu-Te hal diaqramında [11] özünü biruzə verir.

Bu mineralların uyğun olaraq ərimə temperaturları 1393 K, 1000 K və 903 K-dir. Göstərilən təbii mineralardan başqa eyni zamanda qeyri-stexiometrik birləşmələr, Cu_{1.80}Te və Cu_{1.75}Te alınmış və onların kristal strukturunu təyin edilmişdir [12].

CuTe birləşmələrinin elektron quruluşu [6]-cı məqalədə nəzərdən keçirilmişdir və araşdırmaya görə Cu-Te sistemində yeganə stexiometrik ortorombik quruluşa malik CuTe-dur. Məlum olmuşdur ki, mis və tellur atomları psevdohexsaqonal model əmələ gətirir, boşluqların yarısı mis atomları tərəfindən tutulmuşdur.

[8, 9] ədəbiyyatlarda mis-xalkogenid (Cu-X) sistemlərində misin birvalentli (Cu⁺) halından iki valentli (Cu⁺²) halına keçidi kristal strukturunda defektlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu defektlər p -tip keçiriciliyinin artmasına və yarımmetal elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığına gətirib çıxarır.

2. Eksperimentin metodu.

Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} kristalları stexiometrik tərkibdə (Cu-99%; Se,Te- 99.9%) kvars ampulaya doldurulub və 10⁻³ Pa vakuumda bağlanmışdır. Sintez üçün hazırlanmış CИИОЛ-2 tipli soba 1275K temperaturda qızdırılmış və maddə doldurulmuş ampula 15° bucaq altında sobaya yavaş-yavaş yerləşdirilmişdir. Nümunə 1250–1275 K temperaturda 2.0–2.5 saat ərzində tədricən qızdırılaraq, sintez edilmişdir. Növbəti mərhələdə Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} birləşməsi əzilib, toz halına salınmış və ~10⁻³ Pa qədər evakuasiya edilmiş, kvars ampulaya yerləşdirilmiş və ağzı bağlanmışdır. Sonra 1275K-də ərimiş kütlə 770 K-ə qədər sobada soyudulmuş, bu temperaturda 10 gün müddətində termiki emal olunmuşdur.

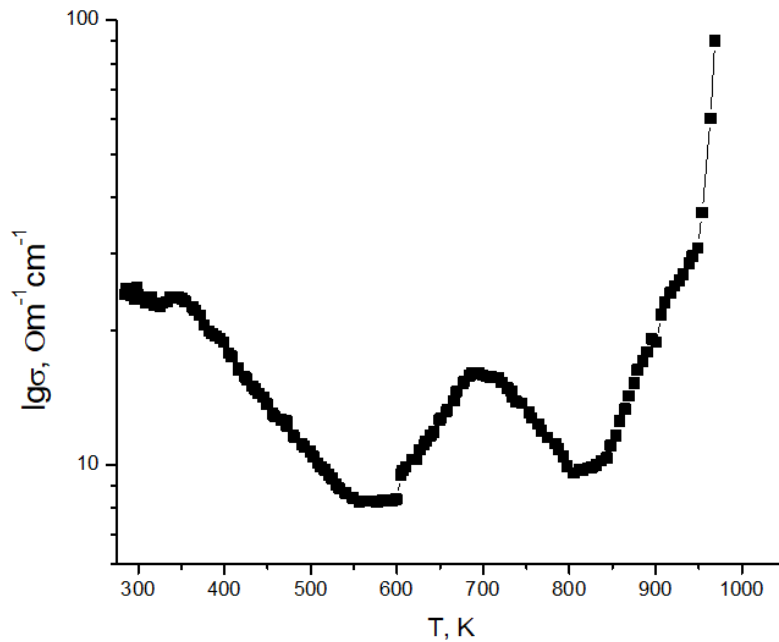
Elektrik ölçmələri üçün ovulub toz halına salınmış Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} birləşməsi otaq temperaturunda, $P=1.5 \times 10^3 \text{ kq/sm}^3$ təzyiq altında presslənərək ölçüləri $8.11 \times 5.0 \times 2.23 \text{ mm}^3$ olan düzbucaqlı paralelepiped formasına salınmış, kinetik xassələri (elektrik keçiriciliyin və termo-e.h.q.) 280–950K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} nümunələrinin elektrik keçiriciliyi (σ) və termo-e.h.q. əmsalı (S) 290-900K temperatur diapazonunda 3% dəqiqliklə dörd zondlu kompensasiya üsulu ilə ölçülmüşdür. Temperaturu ölçmək üçün 100 Om müqaviməti olan platin (Pt) termometr və diferensial xromel-alimel termo cüt nümunənin aşağı və yuxarı hissəsinə mexaniki bərkidilmişdir. Tədqiq edilən nümunəyə kontaktlar ümumi qaydaya uyğun olaraq, [10] işində olduğu kimi paralelepiped formada hazırlanmış nümunənin üzərinə elektrolitik çökdürülməsi yolu ilə çökdürülmüş və 400K temperaturda 48

saat tablanmışdır. Nümunələrin kontaktlarının omik olduğu otaq temperaturda volt-ampere xassəsinin (VAX) ölçməklə yoxlanılmışdır.

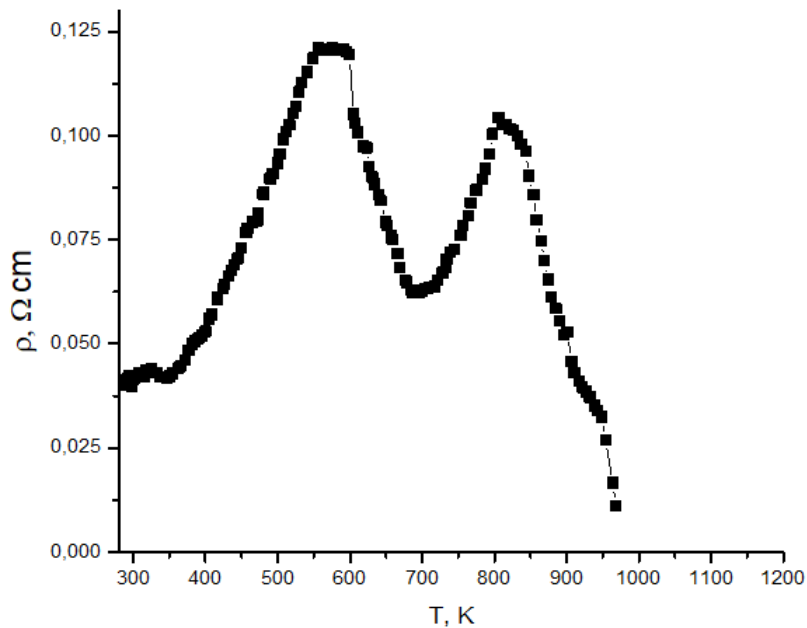
Məqalədə $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ 280-950K temperatur intervalında elektrik, termo-e.h.q. və struktur tədqiqatlarının nəticələri təqdim edilir. Şəkil 1 və 2-dən aydın olur ki, otaq temperaturundan 350K-ə qədər kiçik yarımqeçirici və yarımetal temperatur asılılığının anomaliyaları müşahidə olunur və maddə p -tipliyində qalır, 350~540K -ə qədər xüsusi müqavimət sürətlə artır lakin keçiricilik azalır, bu α -faza β - Cu_2Te strukturunun üç paketli laylarının aktivasiya enerjisi $E_{a_1} = 0.0017$ eV olan yarımqeçirici $\rho(T)$ və $\sigma(T)$ temperatur asılığı [1]-də olduğu kimi 546,7 K temperatúra qədər müşahidə olunur. 550 K-də maksimuma çatır, 550K-620K intervalında birinci quruluş faza keçidi baş verir, 556,7 K temperaturdan 604,9K kimi faza keçidinin tam çevri-

lənə qədər isə sabit qalmışdır (558K-də $a=5,899$ Å qəfəs sabitləri ilə kub fazaya çevrilən revidir). Faza keçidindən sonra 604,9K-684K-ə qədər xüsusi müqavimət $\rho(T)$ azalır, elektrik keçiricilik $\sigma(T)$ artır, aktivləşmə enerjisi $E_{a_2}=0.0054$ eV olmuşdur və termo-e.h.q.-nin $S(T)$ temperatur asılığı sabit qalmışdır.

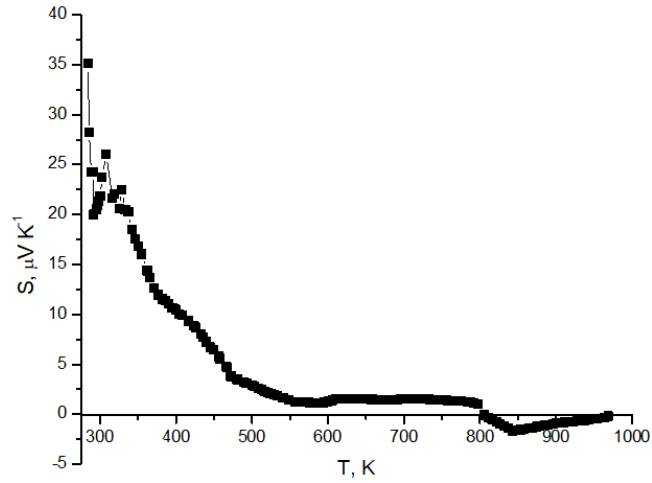
684K-717K intervalında $\rho(T)$ və $\sigma(T)$ asılıqları yarımqeçirici xarakterli ikinci faza keçidinə keçir (sub və ifrat kubik qəfəsdən ibarət fazaya keçidi baş verir) aktivləşmə enerjisi $E_{a_3}=0.0058$ eV olmaqla $\rho(T)$ və $\sigma(T)$ dəyişməz asılıqla davam edir, sonra 717K-800K intervalında yenidən yarımmetal xüsusiyyəti özünü göstərir. Bu temperaturdan başlayaraq elektrik keçiriciliyi 805,7K-950K-nə kimi yarımqeçirici temperatur asılıqlı davam edir. Beləliklə, kubik fazaya keçən $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşməsi aktivləşmə enerjisi $E_{a_4}=0.0024$ eV olur.



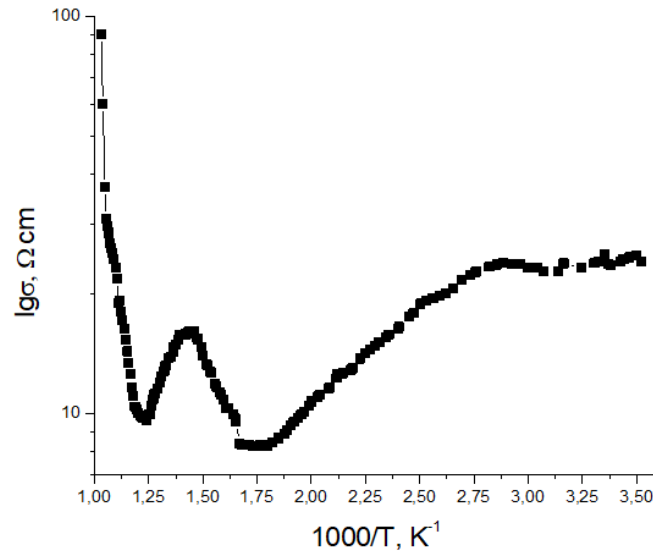
Şəkil 1. $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşməsinin elektrik müqavimətinin temperatur asılığı.



Şəkil 2. $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılığı.



Şəkil 3. Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} birləşməsinin termo-e.h.q.-nin temperatur asılılığı.



Şəkil 4. Elektrik keçiriciliyin σ ($1000/T$) temperatur asılılığı.

Yuxarıda qeyd edilənlər quruluş dəyişikliyi [1]-də qeyd edilmiş, kubik qəfəs quruluşlu olmasını təsdiqləyir. Həmin fazanın parametrləri: $M=485.064$, qəfəs sabiti $a=6.061 \text{ \AA}$, faza qr. Pa-3, həcmi $V=223.3 \text{ \AA}^3$, sıxlığı $\rho_x=7.2801 \text{ q/sm}^3$ və $Z=4$ -dür. Məlumdur ki, bu mis xalkogenidlərində stexiometriya pözulması (polimorf) birləşmədə bir valetli misin (Cu^+) müəyyən miqdarının iki valentli misə (Cu^{2+}) keçidi ilə əlaqədardır, bu çoxlu miqdarda defektlərin əmələ gəlməsinə və bununla bağlı yüksək miqdarda yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artmasına gətirib çıxarır.

Səkil 3-dən istifadə etməklə yekun olaraq qeyd etmək olar ki, yüksək temperaturlu rentqendifraksiya üsulu ilə tədqiq edilən, triqonal sinqoniyada kristallaşan Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} nümunəsi üçün aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 800K-də aktivləşmə enerjisi $E_{a4}=0.0024 \text{ eV}$ olan hər iki faza vahid kubik fazaya keçir. Bu termo-e.h.q.-nin $S(T)$ temperatur asılılığında termo-e.h.q.-in p-tipdən n-tipə keçidi ilə özünü göstərir.

1, 2, 3 və 4 şəkillərdə Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} kristallı üçün alınmış əyriyənin mahiyyətini aydınlaşdırmaq üçün [7]-

ci ədəbiyyatda verilən aşağıdakı (1) ifadəsindən istifadə etmək daha əlverişli sayılmışdır.

$$\Delta E_a = 2k_B / 0.43 \left| \{ \Delta \lg(\sigma) / \Delta (1000/T) \} \right| \quad (1)$$

ΔE_a -aktivləşmə enerjisi (eV); k_B – Boltsman sabiti ($0.87 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$); T – Kelvin şkalası üzrə temperatur (K); σ - nümunənin elektrik keçiriciliyidir ($\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$). Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin $\lg(\sigma)$ -dan ($1000/T$) temperatur asılılığının qrafikində (Şəkil 4.) (1) ifadəsini nəzərə alaraq, kristalın struktur keçidinə kimi və keçiddən sonrakı aktivləşmə enerjisi istənilən temperatur intervalında hesablanmış və aşağıdakı cədvəl şəklində verilmişdir (Cədvəl 1).

Cədvəl 1.

T, K	$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$S, 10^{-6} \text{ V K}^{-1}$	$E_a, \text{ eV}$
350-556.7	23.65	1.2	0.0017
606.4-684.6	9.95	1.054	0.0054
797.6-805.68	9.59	-0.08	0.0058
805.68-847.18	10.39	-1.43	0.0024
847.18-968.68	89.77	-0.18	0.0024

- [1] *N. A. Gasimova, R. Amiraslanov, Y. I. Aliyev, and G. G. Guseinov.* AIP Conference Proceedings 1400, 476, 2011; doi: 10.1063/1.3663166.
- [2] *A.İ. Cabbarov, S.İ. İbrahimova, N.A. Əliyeva və b.* Cu₃SeTe birləşməsinin elektrik və termoelektrik xassələri . AJP Fizika, XXV Bakı: 2019, vol., № 2, s.25-27.
- [3] *T.A. Bither, C.T. Prewitt, J.L. Gilison at al..* Solid State Communications. 4, 533, 1966.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(66\)90419-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(66)90419-4)
- [4] *V. M. Glazov, A. S. Pashinkin and V. A. Fedorov.* Inorg. Mater. 36, 641, 2000;
<https://doi.org/10.1007/BF02758413>
- [5] *Ю. Г. Асадов, Ф. Ю. Асадов, А. Г. Бабаев.* Влияние дефицита катионов на структуры и температурные области существования модификаций в кристаллах Cu_{2-x}Te (x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25). Новости национальной академии наук Азербайджана. Серия физико- математических и технических наук. 2003, № 2, с. 87–93.
- [6] *Dandan Huang, Rumo Han, Yao Wang and Tianfan Ye.* Journal of Alloys and Compounds. 855, 157373, 2021;
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157373>.
- [7] *R.Blachnik, M.Lasocka and U.Walbrecht.* J. Solid State Chem., 48, 431 (1983);
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90102-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90102-0)
- [8] *А. Стародуб.* Успехи химии, 68 (10), 883, 1999,
- [9] *Д. Воган, Дж. Крейг.* Химия сульфидных минералов –Изд. «Мир» Москва 1981, 575с.
- [10] *М.С. Соминский.* Полупроводники. Ленинград, Изд-во «Наука», 1967, 439 с.
- [11] Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам. Под редакцией К.В. Шалимовой. М., Изд-во «Высшая школа», 1967, с. 17, 464.
- [12] *Г.П. Сорокин, Ю.М. Паншев, П.Т. Оуш,* Фотопроводимость Cu₂S, Cu₂Se и Cu₂Te. Физика твердого тела. 1965, т. 7, № 7, с. 2244–2245.

**N.A. Aliyeva, A.I. Jabbarov, I.R. Amiraslanov, Y.I. Aliyev, M.A. Mahmudova,
F.H. Mammedov, L.V. Rustamova**

ELECTRICAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE COMPOUND Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5}

The specific resistance (ρ), electrical conductivity (σ) and thermoelectric potential (S) were measured in the synthesized Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} crystal in the range of 293-950 K. It was found that the anomalies of the temperature dependence of the electrical parameters of the crystal from room temperature to 350 K, small semiconductor and semimetal, increase rapidly up to 350-540 K, reach a maximum at 540 K, and in the range of 540K-620K, the first structural phase transition occurs. The specific resistance (ρ) decreases up to 620K-684K, while the electrical conductivity (σ) increases, and in the range of 684K-717K, the second structural phase transition occurs, and in the range of 717K-800K it increases again, and after 800K, the semiconductor property manifests itself again. The value of the thermoelectric power (S) decreases rapidly from 293 to 550K, remains unchanged from 550K to 800K, and a type change is observed after 800K.

Qəbul olunma tarixi: 21.05.2025