

U/207

Panach-zade, S.A.; Rustamov, P.G.:

Untersuchung der Synthesebedingungen und einiger Eigen-
schaften von Verbindungen des Typs AB_2C_4

Deutsche Vollübersetzung aus:

Azerbajdzanskij chimičeskij žurnal. Baku, 1976, Nr 5,
S. 109-112.

Russisch:

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
СОЕДИНЕНИЙ ТИПА AB_2C_4

Izučenie uslovij sinteza i nekotorych svojstv soedinenij
tipa AB_2C_4

87:77670x Study of synthesis conditions and certain properties of AB_2C_4 type compounds. Panakh-Zade, S. A.; Rustamov, P. G. (Inst. Neorg. Fiz. Khim., Baku, USSR). *Azerb. Khim. Zh.* 1976, (5), 109-12 (Russ). $CuGa_2Se_4$ was obtained by melting equimol. amts. of the elements in a quartz ampul at ~ 0.001 mm Hg vacuum and $1100 \pm 20^\circ$ for 5 h. The Cu selenogallate obtained m. 1070° and is sol. in concd. HNO_3 but insol. in 10 and 25% HNO_3 soln. and other acids. $CuGa_2Se_4$ crystals are of the ZnS type with lattice parameter 5.80 Å and $CuGa_2Se_4$ is a p-type semiconductor with forbidden band 0.63 eV.

Die Verbindungen vom Typ AB_2C_4 stellen eine große Gruppe von ternären Verbindungen dar, bei denen

A für Mg, Zn, Cd, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ,

B für Al, Ga, In, Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Seltenerdmetalle und

C für O, S, Se, Te stehen.

Bekanntlich bilden Sauerstoffverbindungen der Formel AB_2C_4 kubisch dichtgepackte flächenzentrierte Kristallgitter vom Typ des Spinells $MgAl_2O_4$. Ersetzt man Sauerstoff durch ein Chalkogen, so bleibt, je nach den zwei- oder dreiwertigen Kationen, entweder die Spinellstruktur erhalten (z.B. $CuCr_2X_4$, $ZnCr_2X_4$, $CoIn_2S_4$, $HgCr_2X_4$, $NiIn_2S_4$ und andere), oder es bildet sich ein Gitter mit tetraedrischer Koordination vom Typ Chalkopyrit. Die Chalkopyritstruktur ist jedoch bei diesen Verbindungen defekt. Im Teilgitter der Kationen gibt es zwei Vakanzen.

Es ist jedoch aus der Literatur bekannt, daß solche Verbindungen wie $ZnGa_2Se_4$, $ZnGa_2Te_4$ kubisch flächenzentrierte Kristallgitter vom Typ der Zinkblende (ZnS) bilden [1].

In Fortsetzung früherer Forschungen [2-6] zu den Synthesebedingungen und einigen Eigenschaften von Verbindungen des Spinell-Typs, wie $CoGa_2O_4$, $NiGa_2O_4$ und $CuGa_2O_4$, wurde von uns eine Untersuchung der Synthesebedingungen und einiger Eigenschaften der Verbindungen des Typs AB_2C_4 vorgenommen (bei denen A: - Co, Ni, Cu, Fe; B: - Ga; C: - S, Se ist), um Gesetzmäßigkeiten infolge des Austausches der Sauerstoffionen durch Chalkogene festzustellen.

Im vorliegenden Artikel werden die entsprechenden Untersuchungen zu den Synthesebedingungen und einigen Eigenschaften der Verbindung $CuGa_2Se_4$ vorgestellt.

Die Verbindung $CuGa_2Se_4$

Die Synthese des $CuGa_2Se_4$ wurde durch Legieren der Elemente durchgeführt. Die Elemente wurden dazu in äquimolarem Verhältnis in evakuierten Quarzampullen ($\sim 10^{-3}$ mm Quecksilbersäule) eingeschmolzen: elektrolytisches Cu, Ga: GL -00, Se besonders reiner Qualität.

Die Aufzeichnung der Erhitzungs- und Abkühlungskurven wurde auf dem Pyrometer N.S.Kurankovs Typ NTR-62 (niederfrequentes thermographisches Registriergerät Typ 62) durchgeführt.

Die Debyeschen Aufnahmen wurden auf einer URS-50 (Röntgenanlage für Strukturanalyse Typ 50) mit Fe-Emission ohne Filter in den Kammern RKD-57 (Röntgen-Diffraktions-Kammern Typ 57) gemacht.

Die Mikrostruktur wurde am Mikroskop MIM-7 (metallographisches Mikroskop Typ 7), die Mikrohärtigkeit am Mikrohärtigkeitsmeßgerät PMT-3 gemessen.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit der üblichen Kompensationsmethode im Temperaturintervall von 300-700 K durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Um das Syntheseverfahren zu kontrollieren, wurde mit der Methode der Differentialthermoanalyse (DTA) das Gemisch $Cu + 2Ga + 4Se$ untersucht, dessen Erhitzungskurve in Abb.1a zu sehen ist.

Der erste Peak bei $30^\circ C$ ist auf das Schmelzen von Gallium zurückzuführen (Schmelztemperatur = $29.78^\circ C$ nach [7]); der durch endotherme Reaktion hervorgerufene Peak bei $175^\circ C$ ist auf das Schmelzen von Selen zurückzuführen [8] (Schmelztemperatur = $220^\circ C$). Die weitere Erhitzung des Gemisches auf $360^\circ C$ führt zur Bildung von Kupferselenid (nach Literaturangaben verläuft die Reaktion zur Bildung des Kupferselenids bei einer

Temperatur von 250 - 350°C intensiv unter Freiwerden einer großen Wärmemenge), dem entspricht auf der Erhitzungskurve der exotherme Peak bei 360°C. Der dritte endotherme Peak bei 515°C charakterisiert allem Anschein nach die Schmelztemperatur des gebildeten Kupferselenids (Schmelztemperatur 700°C). Die Temperatursenkung ist durch das Vorhandensein einer dritten Komponente bedingt. Der exotherme Peak bei 875°C entspricht der Bildung des Galliumselenids. Diese wird begleitet durch einen Schmelzvorgang bei 890°C (nach Literaturangaben ist die Schmelztemperatur des Ga_2Se_3 gleich 1020°C).

Weiteres Erhitzen führt zur Umsetzung flüssigen Gallium- und Kupferselenids, ersichtlich am exothermen Peak auf der Erhitzungskurve bei 950°C. Und schließlich entspricht der endotherme Peak bei 1070°C wahrscheinlich der Schmelztemperatur der

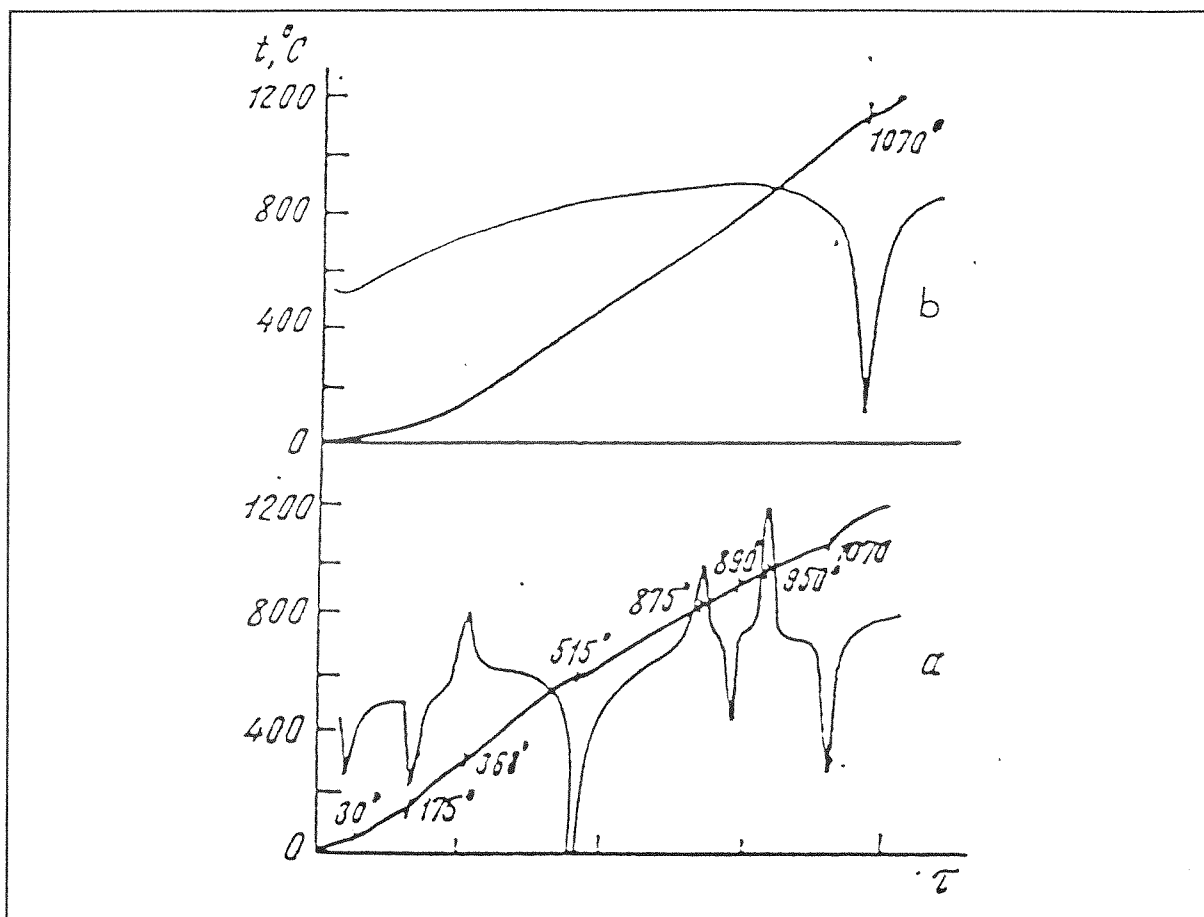


Abbildung 1

entstandenen Verbindung CuGa_2Se_4 .

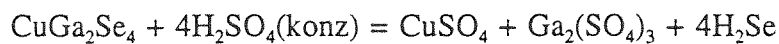
Auf diese Weise wurde mit Hilfe der DTA festgestellt, daß die Synthese der Verbindung CuGa_2Se_4 aus den Elementen im Temperaturbereich zwischen 1000 bis 1100°C durchgeführt werden muß. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde das Gemisch $\text{Cu} + 2\text{Ga} + 4\text{Se}$ bei einer Temperatur von $1100 \pm 20^\circ\text{C}$ zur Verbindung CuGa_2Se_4 synthetisiert; die Synthese wurde unter diesen Bedingungen unter periodischem Umrühren über einen Zeitraum von 5h durchgeführt. Das Syntheseprodukt wurde einer physikalisch-chemischen Untersuchung unterzogen.

Laut DTA ist, wie in Abb.1b zu sehen ist, die Schmelztemperatur des Kupferselenogallats 1070°C. Qualitativ stellten wir das Vorhandensein einer neuen

Verbindung durch den Vergleich der Debyeschen Aufnahmen der erhaltenen Verbindung mit den Debyeschen Aufnahmen der Ausgangskomponenten (CuSe und Ga₂Se₃) fest.

Die Indizierung des Röntgenogramms der Verbindung CuGa₂Se₄ zeigte, daß sie in einem kubisch dichtgepackten flächenzentrierten Gitter vom Typ der Zinkblende (ZnS) auskristallisiert. Die Angaben zur Verbindung CuGa₂Se₄ werden in Tabelle 1 zusammengestellt.

Um die Säurebeständigkeit der Verbindung CuGa₂Se₄ zu ermitteln, wurde die Säurelöslichkeit letzterer bestimmt. Die entsprechenden Angaben wurden in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, löst sich die Verbindung CuGa₂Se₄ in verdünnten Mineralsäuren überhaupt nicht. Sie löst sich praktisch auch nicht in konzentrierter Schwefelsäure. Dennoch führt die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf das CuGa₂Se₄ zur Bildung einer grügefärbten trüben Lösung und weißen Niederschlages. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft die Reaktion zwischen CuGa₂Se₄ und H₂SO₄ nach folgendem Schema:



Es wurde festgestellt, daß sich CuGa₂Se₄ in konzentrierter Salpetersäure sogar bei Zimmertemperatur vollständig auflöst. Infolge eines Oxidations-Reduktions-Prozesses wird die

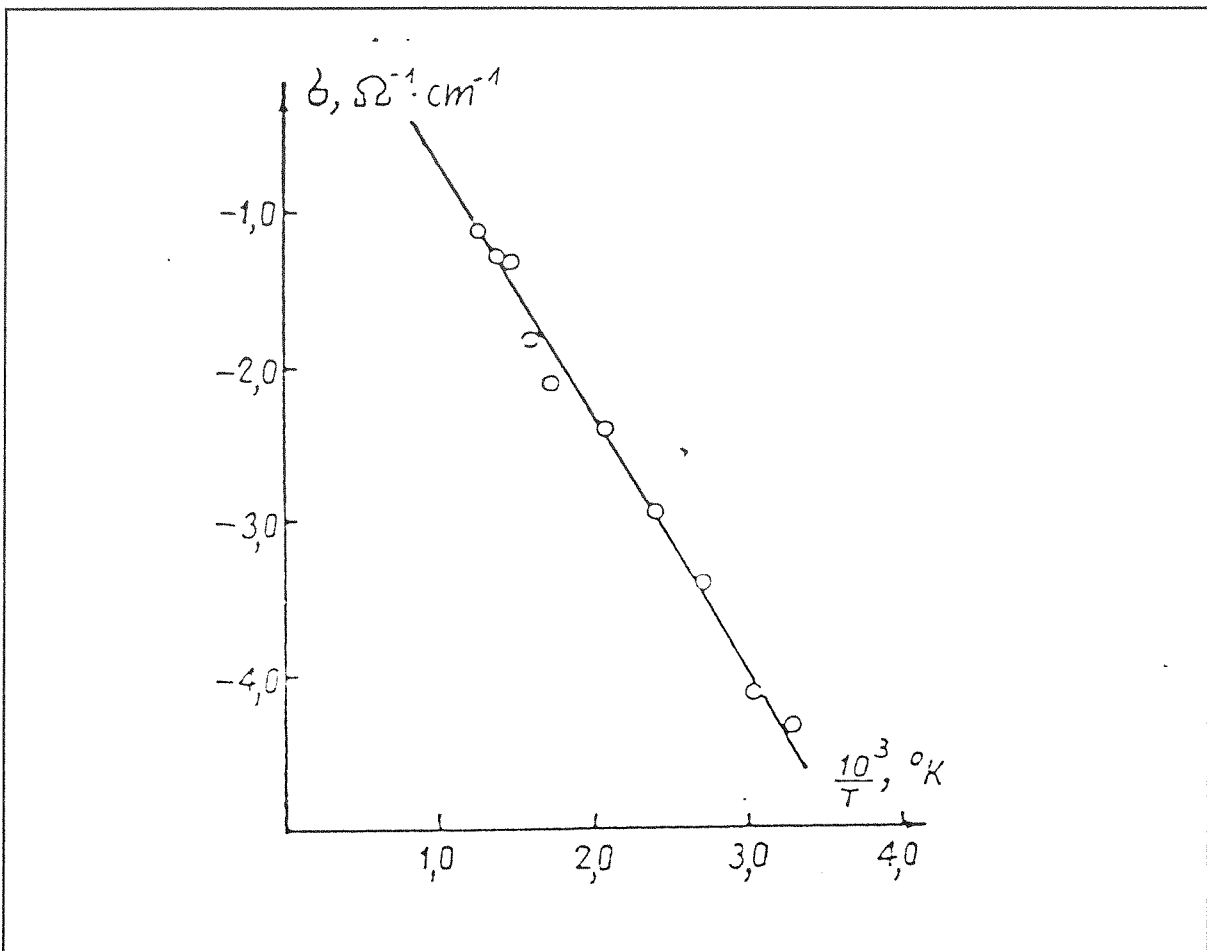


Abbildung 2

Reaktion von einer heftigen Stickstoffdioxidentwicklung begleitet:

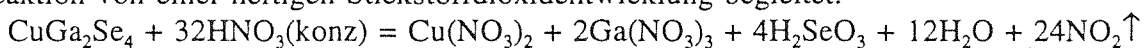


Tabelle 1

Einige Angaben zur Verbindung CuGa_2Se_4

Eigenschaft	CuGa_2Se_4
relative Molekülmasse	518,82
Struktur	kubisch flächenzentriert
Gitterparameter, Å	$5,80 \pm 0,02$
Dichte, g/cm^3 : mit Pyknometer ermittelt	5,56
Röntgen-Dichte, g/cm^3	5,62
Schmelztemperatur, °C	1070
Leitfähigkeitstyp	p
spezifische Leitfähigkeit ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	$0,5 \cdot 10^{-5}$
Breite der Energielücke, eV	0,63
Wärmeleitfähigkeit, $\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ bei 300K	0,14
thermoelektrische Kraft (EMK), V/K	24,5

Tabelle 2

Angaben zur Säurelöslichkeit

Säuren	Löslichkeitsbedingungen	Löslichkeit
5- und 20%ige HCl	im Verlauf von 24h	löst sich nicht
10- und 25%ige H_2SO_4	im Verlauf von 24h	löst sich nicht
10- und 25%ige HNO_3	im Verlauf von 24h	löst sich nicht
HCl konz.	bei Zimmertemperatur	löst sich nicht
HCl konz.	beim Sieden	löst sich nicht
H_2SO_4 konz.	bei Zimmertemperatur	löst sich teilweise
H_2SO_4 konz.	beim Sieden	löst sich mit Bildung eines Niederschlages
HNO_3 konz.	bei Zimmertemperatur	löst sich

Experimentelle Untersuchungen zeigten, daß die Verbindung CuGa_2Se_4 ein p-Halbleiter ist und, wie aus Abb.2 ersichtlich ist, die $\sigma(T)$ - Kennlinie Halbleitercharakter aufweist.

Entsprechend dem $\log\sigma$ vs $1/T$ Plot wurde bei der synthetisierten Verbindung ein Wert von 0,63 eV für die Energielücke gefunden.

Somit wurde nachgewiesen, daß die synthetisierte Verbindung CuGa_2Se_4 ein säurebeständiger Halbleiter ist.

Schlußfolgerungen

1. Die neue Verbindung CuGa_2Se_4 mit einer Gitterkonstanten 5.80 \AA wurde synthetisiert. Die Verbindung kristallisiert im Zinkblendegitter. Es wurden Wärmeleitfähigkeit und Säurebeständigkeit ermittelt.
2. Es wurde gezeigt, daß diese Verbindung ein p-Halbleiter mit einer Energielücke von 0,63 eV ist.

Literaturverzeichnis

1.

Горюнова Н. А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В. А.
„ДАН СССР“, 103, 4, 1955.

Gorjunova, N.A.; Kotovič, V.A.; Frank-Kameneckij, V.A.:
Rentgenovskoe issledovanie izomorfizma nekotorych soedinenij
gallija i cinka.

In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 103 (1955), Nr 4,
S. 659-662.

/Röntgenuntersuchung des Isomorphismus einiger Gallium-
und Zinkverbindungen; russ./

2.

Панак-заде С. А., Эфендиев Г. Х. „Изв. АН СССР,
неорг. материалы“, 4, 455, 1968.

Panach-zade, S.A.; Ėfendiev, G.Ch.:
Vzaimodejstvie zakiski kobal'ta s okis'ju gallija v tverdoj
faze.

In: Izvestija. Akademija nauk SSSR. Neorganičeskie materialy.
Moskva, 4 (1968), S. 455-456.

Engl.:

Panakh-Zade, S.A.; Ėfendiev, G.Kh.:
Interaction of Cobaltous Oxide with Gallium Oxide in the
Solid Phase.

In: Inorganic Materials. New York, 4 (1968), Nr 3, S. 386-
387.

3.

Панах-заде С. А. Сб. мат-лов II межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них, ч. I. М., 1968.

Panach-zade, S.A.:

Sintez i fiziko-chimičeskoe izučenie gallievych špinelej. Im Sammelband: Materialy II Mežotraslevogo soveščanija po metodam polučenija i analiza ferritovych materialov i syr'ja dlja nich. Moskva, 1968, S. 278-283.

/Synthese und physikalisch-chemische Untersuchung von Gallium-spinellen; russ./

4.

Плющев В. Е., Панах-заде С. А. „Уч. зап. АГУ им. С. М. Кирова, серия хим. наук“, № 3, 32, 1969.

Pljuščev, V.E.; Panach-zade, S.A.:

Kinetika vzaimodejstviya okisi gallija s okislami dvuchvalentnych perechodnyh metallov.

In: Učenyje zapiski. Azerbajdžanskiy gosudarstvennyj universitet. Serija chimičeskich nauk. Baku, 3 (1969), S. 32-39.

/Die Kinetik der Wechselwirkung von Galliumoxid mit den Oxiden von zweiwertigen Übergangsmetallen; russ./

5.

Панах-заде С. А., Плющев В. Е., Варфоломеев М. Б. „Ж. неорганич. хим.“, 15, 1702, 1970.

Panach-zade, S.A.; Pljuščev, V.E.; Varfolomeev, M.B.:

K izučeniju vzaimodejstviya okisi gallija s okislami nikelja, kobal'ta, medi, cinka i kadmija.

In: Žurnal neorganičeskoj chimii. Moskva, 15 (1970), Nr. 6, S. 1702-1703.

Engl.:

Panakh-zade, S.A.; Plyushchev, V.E.; Varfolomeev, M.B.:
Reaction of Gallium Oxide with Nickel, Cobalt, Copper,
Zinc and Cadmium Oxides.

In: Russian Journal of Inorganic Chemistry. London: The
Chemical Society, 15 (1970), S. 873.

6.

Плющев В. Е., Панах-заде С. А. Сб. Материалы конференции
молодых ученых ИНФХ. Баку, 1971.

Pljuščev, V.E.; Panach-zade, S.A.:

Polučenie gallievych špinelej nikelja, kobal'ta, medi, cinka
i kadmija metodom termičeskogo razloženiya solej.

In: Sbornik. Materialy konferencii molodych učenyh INFCh.
Baku, 1971, S. 304-313.

/Die Herstellung von Galliumspinellen des Nickels, Kobalts,
Kupfers, Zinks und Kadmiums mit der Methode der thermischen
Zersetzung der Salze; russ./

7.

Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т. Галлий.
Гостехиздат, Киев, 1963.

Šeka, I.A.; Čaus, I.S.; Mitjureva, T.T.:

Gallij. Kiev: Gostechizdat, 1963.

Engl.:

Sheka, I.A.; Chaus, I.A.; Mityureva, T.T.:

The Chemistry of Gallium. Amsterdam/London/New York: Elsevier
Publishing Company, 1966.

8.

Чижи́ков Д. М., Сча́стливый В. П. Селен и селениды.
Изд-во „Наука“, М., 1964.

Čižikov, D.M.; Ščastlivyj, V.P.:
Selen i selenidy. Moskva: Izd-vo Nauka, 1964.

Engl.:

Chizhikov, D.M.; Shchastlivyj, V.P.:
Selenium and Selenids. London and Wellingborough: Collet's,
1968.

Institut für anorganische und physikalische Chemie der Akademie
der Wissenschaften der Aserbaidshanischen SSR

Stuttgart, den 6. Juli 1994

übersetzt von

Sören Ludwig
(Sören Ludwig)

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer