

УДК 546.561'863'23'18+541.123

¹Мотря С.Ф., к.х.н., с.н.с.; ¹Милян П.М., к.х.н., с.н.с.;
²Поторій М.В., д.х.н., проф.; ¹Товт В.В., н.с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ CuSbSe_2 -« P_2Se_4 »

¹НДІ фізики і хімії твердого тіла; ²кафедра неорганічної хімії;
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, Підгірна, 46

Потреби електронної техніки визначають необхідність у створенні принципіально нових матеріалів, які не мають природних аналогів. Не дивлячись на те, що кількість синтезованих напівпровідникових сполук в теперішній час досить велика, але не всі вони задовольняють вимоги напівпровідникового приладобудування. Цей факт в значній мірі стимулює пошук нових речовин.

За останні роки все більше визнання в напівпровідниковій техніці займають складні халькогеніди. І якщо системи з участю миш'яку, сурми та вісмуту досить широко досліджені, то цього не можна сказати про фосфоровмісні системи. В той же час відомо, що окремі халькогенофосфати і гексатіо-(селено)дифосфати володіють корисним комплексом фізико-хімічних властивостей та знаходять практичне використання в ролі робочих елементів у приладах і пристроях електронної техніки [1, 2].

Так появилася серія публікацій по синтезу і дослідженню тетрарних аналогів гексатіогіподифосфату олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ із шаруватою структурою. Серед обширного класу таких сполук виділяється CuInP_2S_6 . Це сполука, для якої достовірно встановлено, що в результаті структурного впорядкування (фазовий перехід першого роду при $T_c=315$ К) виникає полярний стан з вектором поляризації, направленої вздовж осі c (перпендикулярно до шарів) [3]. Для кристалів CuCrP_2S_6 спостерігаються два структурні фазові переходи – при $T_{c1}\cong 190$ К та при $T_{c2}\cong 50$ К, які розділяють три фази: неполярну параелектричну, пр. гр. $C2/c$ ($T>T_{c1}$); антисегнетоелектричну, пр. гр. Pc ($T<T_{c2}$); та квазіантиполярну в інтервалі $T_{c2}<T<T_{c1}$. В CuCrP_2S_6 також виявлено

антиферромагнітне впорядкування магнітних іонів Cr^{3+} нижче $T_N\cong 30$ К [4, 5].

Все це свідчить про те, що сполуки типу $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, які є ізоелектронними аналогами $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, можуть проявляти цікаві фізико-хімічні властивості.

У зв'язку з цим, дослідження фізико-хімічної взаємодії у системах, в яких утворюються ці тетрарні сполуки, та побудова відповідних діаграм стану є актуальним.

В даному дослідженні проведено вивчення фізико-хімічної взаємодії в системі CuSbSe_2 -« P_2Se_4 ». Побудована діаграма стану дасть можливість визначити характер утворення тетрарної сполуки $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$, визначити координати нонваріантних процесів, розробити технологічні умови синтезу та вирощування монокристалів тетрарної сполуки, вивчити її деякі фізико-хімічні властивості.

Матеріали та методики дослідження

Синтез сплавів системи CuSbSe_2 -« P_2Se_4 » проводили з елементарних компонентів особливої чистоти: Cu – В3; P – В5; Sb – СУ-000; Se – В4. Вихідні компоненти у розрахованих кількостях загрузали у попередньо очищені кварцові ампули, які потім вакуумували. Ампули розміщали у вертикальну піч опору. Для захисту нагрівальних елементів та термопар від руйнувань у випадку вибуху, а також для стабілізації температури синтезу, в робочий простір печі вставляли масивний стакан з нержавіючої сталі з спеціальними отворами для ампул. Температура синтезу контролювалась хромель - алюмелевою термопарою з точністю ± 5 К. Одержання

сплавів проводили в таких умовах: нагрівання вихідної шихти до 450-500 К проводили із швидкістю 100 К/год та витримували при цій температурі протягом 24 годин; наступний підйом температури до 670 К проходив із швидкістю 40 К/год і знову однодوبова витримка; далі температуру в печі підвищували до 950-1000 К та витримували протягом 7 діб. Під час синтезу верхній кінець ампули нагрівали на 50 К вище ніж у зоні синтезу з тим, щоб запобігти сублімації летких компонентів. Далі температуру знижували до 550 К з швидкістю 30 К/год і при цій температурі проводили двохтижневий гомогенізуючий відпал сплавів. Одержані зразки були однорідні, темно-сірого кольору з металевим блиском.

Сплави системи CuSbSe_2 - $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ досліджувались методом диференціально-термічного та рентгенофазового аналізів. Зйомка термограм проводилася на термографі НТР-64. Для вимірювання температури використовували хромель-алюмелеву термопару. В ролі реперних

речовин служили натрій сульфат (температура поліморфного перетворення 858 К, температура плавлення 1342 К) та натрій хлорид (температура плавлення 1073 К). Як еталон використовували алюміній оксид, попередньо прожарений при 1170 К.

Розтерті в порошок зразки приблизно однакової маси загрузали у спеціальні кварцові посудини та вакуумували. Потім їх поміщали у гнізда металевого блоку, а блок – в електричну піч опору. Регулювання нагріву печі здійснювали за допомогою програмового нагрівача РИФ-101 з постійною швидкістю 8 К/хв. Точність реєстрації температури становила ± 5 К.

Результати та їх обговорення

За результатами диференціально-термічного аналізу побудована часткова діаграма стану системи CuSbSe_2 - $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ (рис. 1).

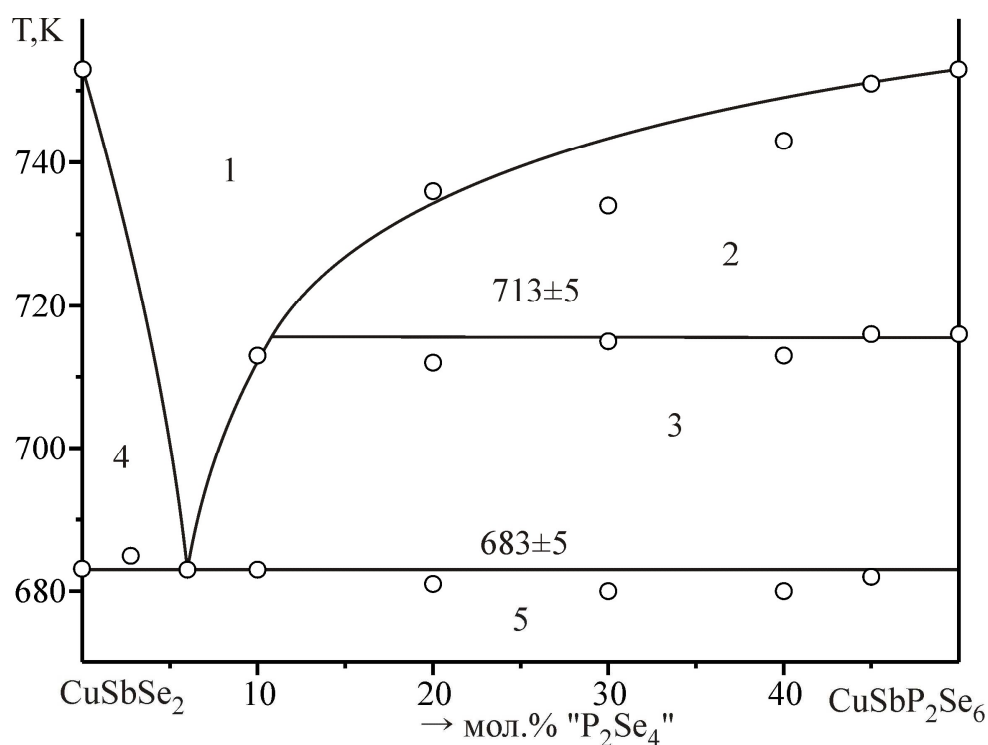


Рис. 1. Часткова діаграма стану системи CuSbSe_2 - $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$:

- 1 – L; 2 – L+ $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$; 3 – L+CuSbP₂Se₆;
4 – L+CuSbSe₂; 5 – CuSbSe₂+CuSbP₂Se₆.

З рис. 1 видно, що тетрарна сполука $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$ утворюється за перитектичною реакцією $L_p + \langle \text{P}_2\text{Se}_4 \rangle \leftrightarrow \text{CuSbP}_2\text{Se}_6$ при температурі 713 ± 5 К. Координата перитектичної точки відповідає складу ≈ 87 мол. % CuSbSe_2 – 13 мол. % $\langle \text{P}_2\text{Se}_4 \rangle$. Горизонтальна лінія при 683 ± 5 К відповідає нонваріантному

Counts

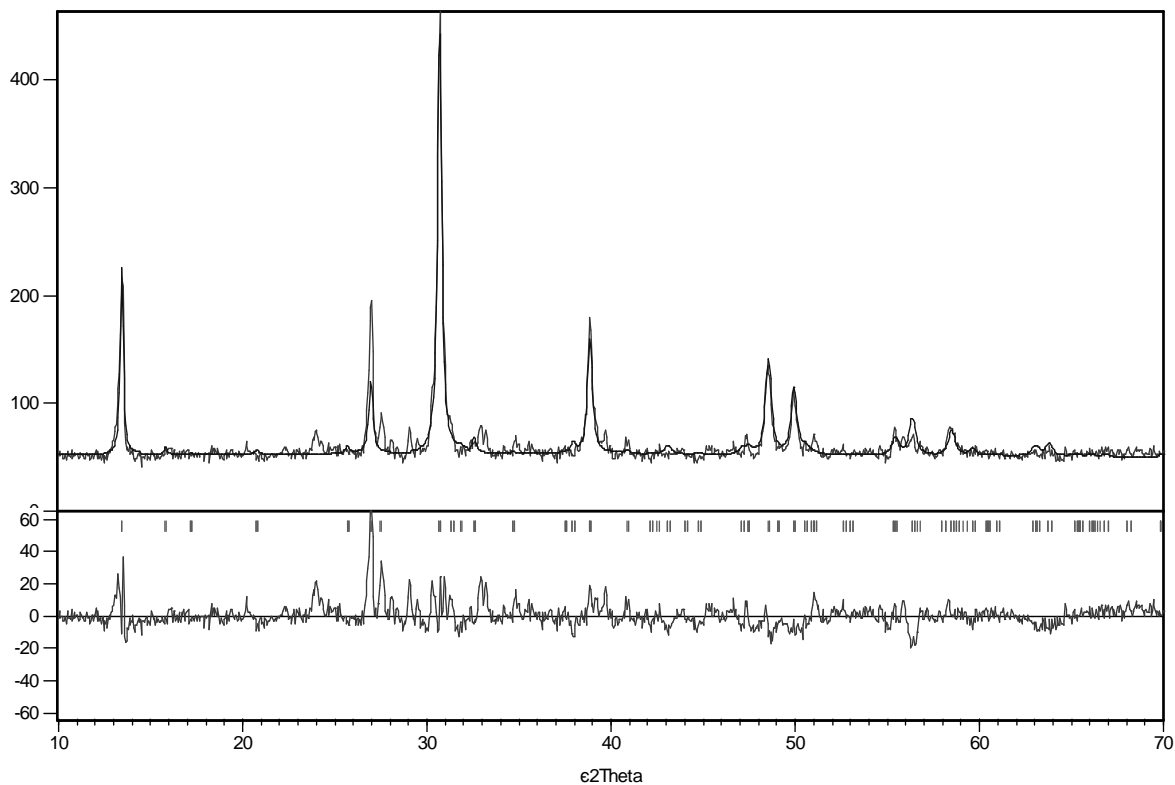


Рис. 2. Дифрактограма сполуки $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$

Таблиця. Розрахунок дифрактограми сполуки $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$

№ п/п	hkl	$2Q, ^\circ$	$d, \text{Å}$	I, %	№ п/п	hkl	$2Q, ^\circ$	$d, \text{Å}$	I, %
1	001	13,63	6,49	50	13	113	39,85	2,260	3
2	110	17,21	5,15	1	14	003	41,07	2,196	8
3	111	19,31	4,594	2	15	023	44,27	2,045	1
4	021	19,62	4,521	1	16	151	46,00	1,972	1
5	111	24,17	3,679	1	17	113	48,73	1,867	6
6	002	27,17	3,280	100	18	221	50,11	1,819	11
7	112	27,76	3,212	5	19	004	55,63	1,651	28

евтектичному процесу. Склад евтектики між CuSbSe_2 та $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$ складає 94 мол. % CuSbSe_2 – 6 мол. % $\langle \text{P}_2\text{Se}_4 \rangle$.

Сполука $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$ була досліджена рентгенофазовий аналізом. Вигляд дифрактограми сполуки приведено на рис. 2, а її розрахунок та індексація рефлексів – у табл.

Продовження таблиці

8	201	29,68	3,008	2	20	262	63,19	1,470	2
9	131	30,89	2,872	23	21	420	65,34	1,427	2
10	022	31,86	2,806	1	22	082	76,75	1,2408	2
11	202	34,44	2,602	2	23	281	77,86	1,2259	7
12	222	39,02	2,306	12	24	371	79,49	1,2047	2

На основі відповідних розрахунків для $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$ встановлено, що тетрарна сполука $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$ кристалізується в тригональній сингонії, просторова група $P\bar{3}1c$ з параметрами елементарної комірки $a=6,507(1)$, $c=13,272(5)$ Å; $Z=4$; $V=486,587$ Å³, $\rho_R=4,92$ г/см³.

Питома вага сполуки $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$, визначена пікнометричним методом, рівна 4,74 г/см³.

Список використаних джерел

1. Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Туряница И.Д. Сложные халькогениды и халько-

галогениды / Под ред. Д.В.Чепура. – Львов: Выща школа, 1983. – 181 с.

2. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. – Львов: Выща школа, 1989. – 200 с.

3. Maisonneuve V., Evain M., Pagen C., Cajipe V., Molinie P. Room temperature crystal structure of the layered phase CuInP_2S_6 // J. of Alloys and Comp. – 1995. – V. 218. – P. 157-164.

4. Maisonneuve V., Pagen C., Cajipe V. Brief communication on CuCrP_2S_6 copper disorder stacting gistortions and magnetic ordering // J. of Solid State Chem. – 1995. – V. 116. – P. 208-210.

5. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Pagen C., Fischer J.E. Copper sublattice ordering inlayered CuMP_2Se_6 (M-In, Cr) // J. of Alloys and Comp. – 1999. – V. 283. – P. 122-127.

Стаття надійшла до редакції: 22.10.2013

THE PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE CuSbSe_2 – « P_2Se_4 » SYSTEM

Motrya S.F., Milyan P.M., Potoriy M.V., Tovt V.V.

The physical-chemical interaction in CuSbSe_2 -“ P_2Se_4 ” system has been established using X-ray diffraction and differential thermal analysis. The proper phase diagram was built.

The investigated system characterized by forming of the tetrary compound $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$, which melts congruently at $T=753\pm 5$ K. With ternary compound CuSbSe_2 it forms eutectic at 94 mol. % CuSbSe_2 . The temperature of eutectic line - 683 ± 5 K. $\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$ crystallizes in trigonal space group ($P\bar{3}1c$) with cell parameters: $a=6,507(1)$, $c=13,272(5)$ Å; $Z=4$; $V=486,587$ Å³, $\rho_R=4,92$ g/cm³.