

УДК 544.016.2:(546.56+546.86+546.18+546.23)

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ CuBiSe_2 -“ P_2Se_4 ”**Макауз І.І.¹, Пріц І.П.¹, Мотря С.Ф.¹, Поторій М.В.²,
Милян П.М.¹, Малаховська-Росоха Т.О.¹**

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

За останні роки все активніше проводяться дослідження тетрарних фосфоровмісних халькогенідів типу $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{P}_2\text{X}_6$, де Me^I -Cu, Ag; Me^{III} -In, Cr; X-S, Se. Їх вивчення, в першу чергу, направлено на розробку технології їх одержання та вирощування монокристалів.

Так, в роботах [1-3] приведено результати по вивченню фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{Me}^I\text{InS}_2(\text{Se}_2)$ -“ $\text{P}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$ ”, де Me^I -Cu, Ag. Встановлено, що на всіх перерізах утворюються тетрарні сполуки складу $\text{Cu}(\text{Ag})\text{InP}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$.

Метою даної роботи стало дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі CuBiSe_2 -“ P_2Se_4 ”, оскільки Bi як і In є трьохвалентним, і на цьому перерізі можливо утворення тетрарної сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$. Літературні відомості щодо температури плавлення, характеру утворення та методів вирощування монокристалів даної сполуки відсутні.

Синтез сплавів системи CuBiSe_2 -“ P_2Se_4 ” проводили в два етапи. Спочатку синтезували сполуку CuBiSe_2 з елементарних компонентів, яку в подальшому використовували як один із компонентів вихідної шихти для синтезу сплавів системи CuBiSe_2 -“ P_2Se_4 ”. Тому компоновку ампул для синтезу здійснювали з мілкоподрібненої сполуки CuBiSe_2 та стехіометричних кількостей елементарних фосфору і селену. Режим синтезу сплавів підбирали на основі фізико-хімічних властивостей елементарних, бінарних та тернарних компонентів. Максимальна температура синтезу складала 870 К з витримкою протягом 14 діб. Далі сплави охолоджували до 670 К із швидкістю

50 К/год. і проводили гомогенізуючий відпал протягом 14 діб. Одержані зразки були однорідні і мали сірий колір.

В подальшому сплави були досліджені методами рентгенофазового (ДРОН-3) та диференціального термічного (НТР-64М) аналізів [4-7].

За результатами диференціально-термічного аналізу побудована діаграма стану системи CuBiSe_2 -“ P_2Se_4 ”, яка приведена на рис.1.

Як видно із ри.1 в дослідженій системі при молярному співвідношенні 50 мол.% CuBiSe_2 – 50 мол.% “ P_2Se_4 ” утворюється тетрарна сполука $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$. Вона плавиться конгруентно при температурі 811 ± 5 К. Евтектика між CuBiSe_2 і $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ відповідає складу 55 мол.% CuBiSe_2 і плавиться при температурі 805 ± 5 К.

Дифрактограма $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ проіндексована в гексагональній сингонії з параметрами: $a=6,549(2)$, $c=13,276(7)$ Å; $V=493,160$ Å³; $Z=2$. Розрахована густина $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ рівна $5,44$ г/см³.

Конгруентний характер утворення сполуки $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ вказує на те, що її монокристали можна вирощувати методом направленої кристалізації з розплаву [8]. Тому нами розроблено технологічні умови вирощування монокристалів $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ методом Бріджмена.

Процес вирощування монокристалів $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ здійснювали у кварцовій ампулі з “краплеподібним” кінцем із капілярною перетяжкою. Носик ампули встановлювали на рівні зони кристалізації. Ампулу нагрівали до повного розплавлення шихти (перегрів на 50° вище температури плавлення сполуки). З

метою утворення монокристалічного зародку проводилась 2-3 добова рекристалізація зародку. Потім включали пересування ампули в зону кристалізації і починали цикл вирощування монокристалів. Параметри вирощування монокристалів $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ склали: температура зони розплаву 850 К;

температура зони відпалу 620 К; температурний градієнт зони росту 30 К; швидкість вирощування 6 мм/добу. В результаті одержано монокристалічні “булі” $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ розмірами 35 мм в довжину та 12 мм в діаметрі.

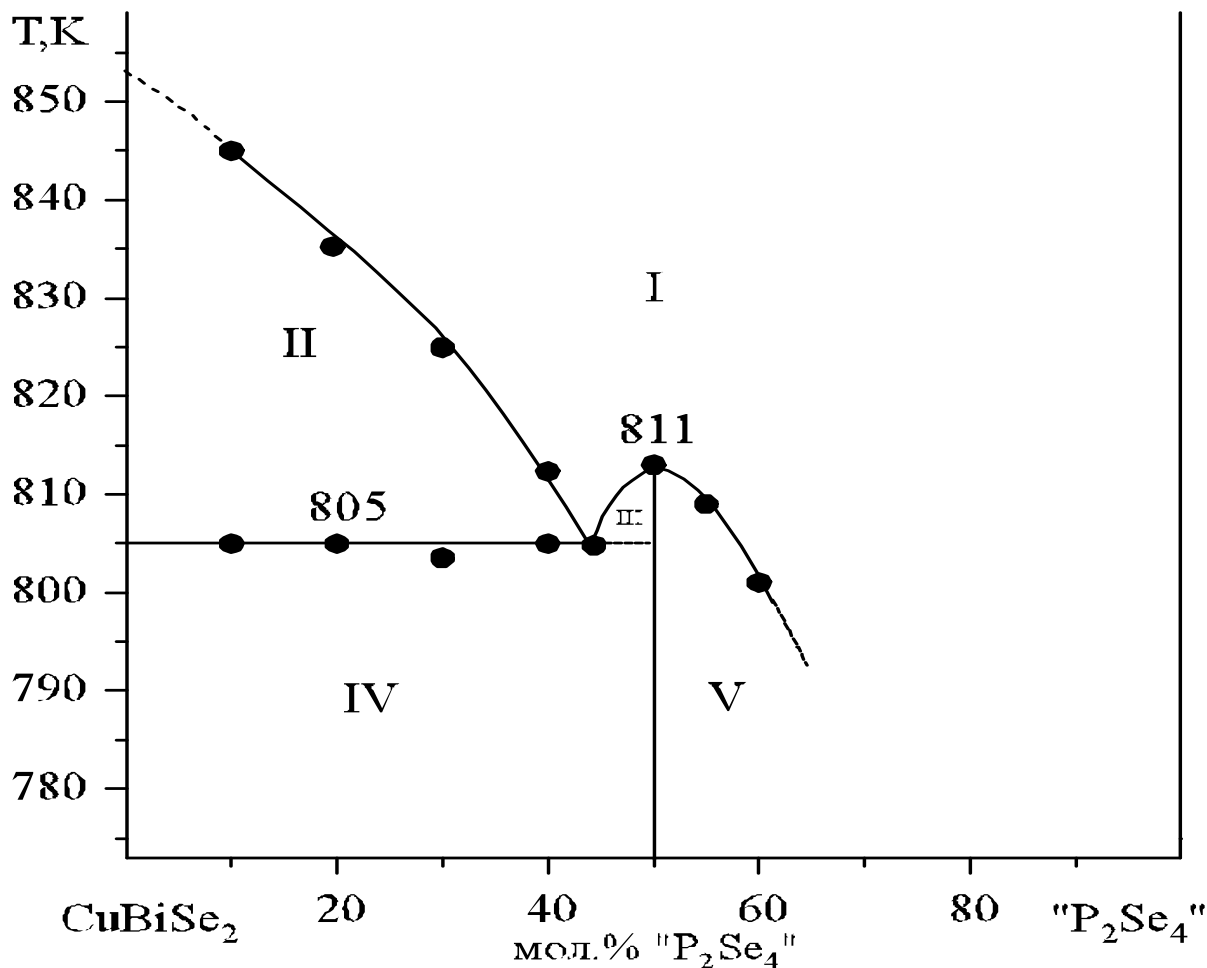


Рис. 1 Діаграма стану системи CuBiSe_2 -“ P_2Se_4 ”

I – L
II – L+ CuBiSe_2 ;

III – L+ $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$;
IV – CuBiSe_2 + $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$;

V – $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ + P_xSe_y

Пікнометричним методом виміряна питома вага $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, яка склала $5,31 \text{ г/см}^3$.

На одержаних монокристалах $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ досліджені діелектричні властивості. Температурна залежність статичної діелектричної проникності вказує на наявність антисегнетоелектричного переходу першого роду типу заміщення при температурі $T_c=136 \text{ К}$. В параелектричній

фазі при низьких частотах діелектричний спектр сильно залежить від значної іонної провідності і має високе значення енергії активації (0,21 еВ), порівняно з такою в антисегнетоелектричній фазі (0,045 еВ).

Аналіз поведінки діелектричних властивостей кристалів $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ вказує на те, що антисегнетоелектричний фазовий перехід супроводжується “заморожуванням”

структури матеріалу в дипольне скло при низьких температурах.

Література

1. Приц І.П., Мотря С.Ф., Поторій М.В. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системах CuInS_2 - P_2S_4 та CuInSe_2 - P_2Se_4 //Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія". – 2005. – Вип.13-14. – С.99-101.
2. Мотря С.Ф., Приц І.П., Поторій М.В. Фізико-хімічна взаємодія в системі AgInS_2 - P_2S_4 та вирощування монокристалів AgInP_2S_6 //Науковий вісник ВНУ. Серія "Хімічні науки". – 2009, №17. – С.21-24.
3. Мотря С.Ф., Товт В.В., Приц І.П., Поторій М.В., Милян П.М. Фізико-хімічна взаємодія в системі AgInSe_2 - P_2Se_4 //Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія". – 2010. – Вип. 24. – С.122-125.
4. Берг Л.Г. Введение у термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
5. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм: пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
6. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
7. Nolze G., Kraus W. PowderCell 2.0 for Windows // Powder Diffraction. – 1998. – V.13, No4. – P.256-259.
8. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов / – М.: Недра. – 1977. – 500 с.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE CuBiSe_2 - P_2Se_4 SYSTEM

**Makauz I.I., Prits I.P., Motrya S.F., Potoriy M.V.,
Milyan P.M., Malakhovska-Rosokha T.A.**

The physical-chemical interaction in CuBiSe_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 $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, which melts congruently at $T=811\pm 5$ K. With ternary compound CuBiSe_2 it forms eutectic at ~55 мол.% CuBiSe_2 . Single crystals of $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ were grown by Bridgman method.