

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
СЕЛЕНОВИСМУТИТОВ МЕДИ С СЕЛЕНОМ

Н.Б.Бабанлы

Казахский филиал Азербайджанского института учителей

Методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей с твердым электролитом $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{J}_2$ исследованы фазовые равновесия в системах $\text{CuBi}_3\text{Se}_5\text{-Se}$, $\text{CuBiSe}_2\text{-Se}$ и $\text{Cu}_3\text{BiSe}_3\text{-Se}$. Показано, что все три системы неквазибинарны и имеют широкие области расслаивания. Первые две системы в субсолидусе стабильны, а третья характеризуется более сложным взаимодействием. Ниже солидуса она пересекает трехфазные области $\text{CuSe}_2\text{-Cu}_3\text{BiSe}_3\text{-CuBiSe}_2$ и $\text{CuSe}_2\text{-CuBiSe}_2\text{-Se}$. Определены типы нон- и моновариантных процессов и температурно-концентрационные интервалы протекания последних.

Халькогениды меди с тяжелыми металлами, в том числе хальковисмутиты меди относятся к перспективным веществам для разработки новых полупроводниковых, фотоэлектрических и термоэлектрических материалов [1, 2].

В работах [3, 4] представлены результаты комплексного исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Cu-Bi-Te.

Тройная система Cu-Bi-Se ранее была изучена только по двум квазибинарным разрезам: $\text{Cu}_2\text{Se-Bi}$ [5] и $\text{Cu}_2\text{Se-Bi}_2\text{Se}_3$ [6, 7]. Показано, что разрез $\text{Cu}_2\text{Se-Bi}$ относится к типу квазибинарных систем с монотектическим и вырожденным эвтектическим равновесиями. При температуре монотектики 1247K область расслаивания простирается от 23 до 60 ат% Bi, растворимость висмута в Cu_2Se незначительна [5].

В работах [6, 7] исследован квазибинарный разрез $\text{Cu}_2\text{Se-Bi}_2\text{Se}_3$. Показано, что его Т-х диаграмма относится к эвтектическому типу с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. В области твердых растворов на основе Cu_2Se при составе 25 мол% Bi_2Se_3 (Cu_3BiSe_3) происходит упорядочение. Согласно этим работам фаза состава Cu_3BiSe_3 кристаллизуется в кубической сингонии (сверхструктура к типу CaF_2) с периодом решетки $a=58.65\text{\AA}$. По данным же [8, 9] соединение Cu_3BiSe_3 имеет моноклинную структуру с параметрами решетки: $a=13.66$; $b=4.17$; $c=14.86\text{\AA}$; $\alpha=119.1^\circ$.

В литературе также имеются сведения о синтезе и кристаллической структуре

тройных соединений CuBiSe_2 и CuBi_3Se_5 [9-11]. Согласно [9,10] соединение CuBiSe_2 кристаллизуется в кубической решетке с периодом $a=5.69\text{\AA}$ и плавится конгруэнтно при 858K. Соединение CuBi_3Se_5 имеет триклинную кристаллическую решетку (Пр. гр. P1) с параметрами: $a=4.168$; $b=7.182$; $c=13.388\text{\AA}$; $\alpha=85.4^\circ$; $\beta=81.3^\circ$; $\gamma=73^\circ$; $z=1$ [11].

В [3] представлены результаты повторного исследования системы $\text{Cu}_2\text{Se-Bi}_2\text{Se}_3$ методами ДТА, РФА и ЭДС, а также измерением микротвердости. Установлено, что она характеризуется образованием трех инконгруэнтно плавящихся тройных соединений - CuBi_3Se_5 (900K), CuBiSe_2 (835K) и Cu_3BiSe_3 (850K). Таким образом, в работе [3] подтверждены ранее указанные в [2, 8-10], но не нашедшие отражения на построенной в [6, 7] Т-х диаграмме этой системы тройные соединения, установлен их характер образования и температуры и плавления. Кроме того, согласно [3] соединение Cu_3BiSe_3 находится вне области гомогенности Cu_2Se , которая имеет максимальную протяженность ~17 мол% Bi_2Se_3 при 850K.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системах $\text{CuBi}_3\text{Se}_5\text{-Se}$, $\text{CuBiSe}_2\text{-Se}$ и $\text{Cu}_3\text{BiSe}_3\text{-Se}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

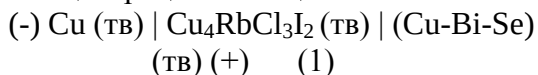
Для изучения вышеуказанных систем нами сначала были синтезированы и идентифицированы соединения CuBi_3Se_5 , CuBiSe_2 и Cu_3BiSe_3 .

Синтез проводили путем непосредственного взаимодействия стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты (концентрации примесей не более 0.001%) в вакуумированных кварцевых ампулах. Учитывая относительно невысокое давление насыщенного пара селена [12] при температурах плавления этих соединений ($T \leq 920\text{K}$) [3], сплавление проводили в однотемпературном режиме. После выдерживания ампул при $\sim 950\text{K}$ в течение двух часов и неоднократного встряхивания содержимых в них расплавов температуру медленно (в течение 4-5 ч) понижали до 850K , при которой производили термический отжиг в течение 300 ч.

Синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА, результаты которых практически совпадали с литературными данными [1-3, 9].

Сплавы исследуемых систем готовили сплавлением соединений CuBi_3Se_5 , CuBiSe_2 , Cu_3BiSe_3 и элементарного селена в различных соотношениях в условиях вакуума, а затем подвергали длительному (300+200 ч) ступенчатому гомогенизирующему отжигу: $\text{CuBi}_3\text{Se}_5\text{-Se}$ (750 и 480K), CuBiSe_2 (650 и 480K), Cu_3BiSe_3 (600 и 480K).

Эксперименты проводили методами ДТА (пирометр НТР-72 и двухкоординатный самописец, хромель-алюмелевые термпары) и РФА (ДРОН-3, CuK_α -излучение), а также измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3, нагрузка 20г) и ЭДС концентрационных цепей типа



Соединение $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$, использованное в качестве твердого электролита в цепях типа (1), является твердым электролитом с чистой проводимостью по катионам Cu^+ [13]. Это соединение синтезировали сплавлением стехиометрических количеств химически чистых, безводных CuCl , CuI и RbCl в вакуумированной ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевой ампуле при 900K с последующим охлаждением до 450K и гомогенизирующим отжигом при этой температуре в течение 100 ч. Из полученного слитка цилиндрической

формы диаметром $\sim 1\text{ см}$ вырезали таблетки толщиной 4-6 мм, которые были использованы в цепях типа (1) как твердый электролит.

Правые электроды цепей типа (1) готовили запрессовыванием стертых в порошок отоженных сплавов в виде таблеток диаметром $\sim 0,8\text{-}1\text{ см}$ и толщиной 0.4-0.6 см. Методика сборки электрохимической ячейки описана в [14].

ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью высокоомного цифрового вольтметра марки В7-21А в интервале температур 300-430 К. Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания электрохимической ячейки при $\sim 350\text{K}$ в течение 40-60 ч, последующие – через каждые 3-4 часа после установления определенной температуры. При проведении опытов были предприняты все необходимые меры [14] для обеспечения обратимости цепей типа (1).

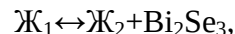
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов (табл. и рис. 1-3) показали, что все три изученные системы являются неквазибинарными в силу инконгруэнтного плавления селеновисмутитов меди.

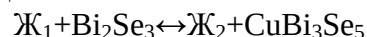
Система $\text{CuBi}_3\text{Se}_5\text{-Se}$. Как видно из рис.1, эта система характеризуется наличием широкой области расслаивания двух жидких фаз ($\sim 5\text{-}75\text{ мол\% CuBi}_3\text{Se}_5$, 830K). Следует отметить, что по термограммам нагревания не удалось определить температуры конца плавления чистого CuBi_3Se_5 и сплавов этой системы. На термограммах же охлаждения четко фиксировались экзотермические эффекты, отвечающие началу кристаллизации (рис.1, крестики).

Согласно рис.1 и [3] ликвидус, за исключением узкого интервала составов (0-3 мол% CuBi_3Se_5), состоит из кривой первичной кристаллизации Bi_2Se_3 .

Горизонталь при 825K отвечает новариантной монотектической реакции



а при 790K - новариантной монотектической реакции



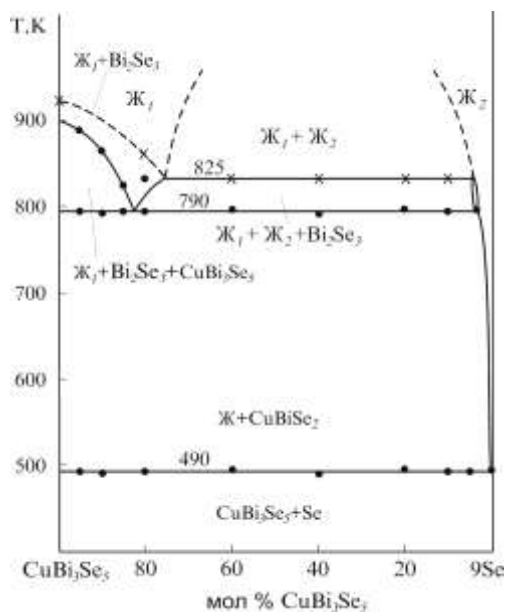


Рис.1 Фазовая диаграмма системы $\text{CuBi}_3\text{Se}_5\text{-Se}$. Крестиками указаны термические эффекты, обнаруженные только на кривых охлаждения.

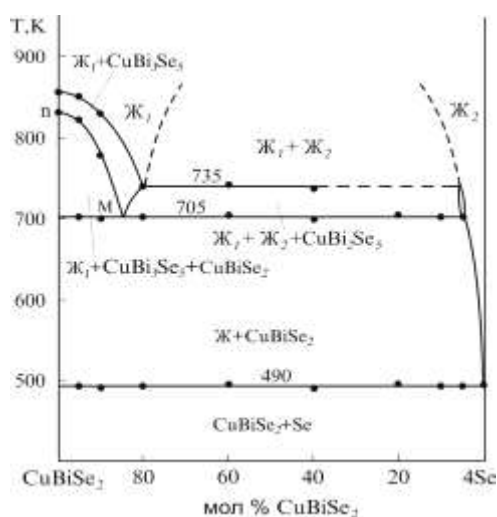


Рис.2. Фазовая диаграмма системы $\text{CuBi}_3\text{Se}_5\text{-Se}$

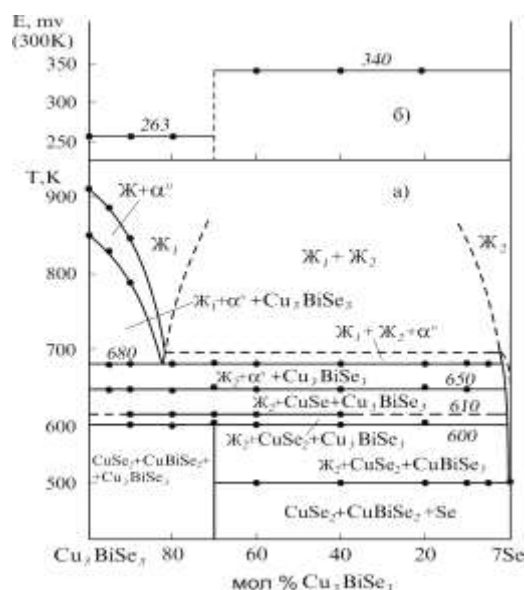
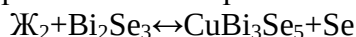


Рис.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_3\text{BiSe}_3\text{-Se}$ (а) и зависимость ЭДС цепей типа (1) от состава (б).

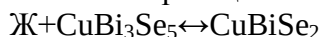
Кристаллизация расплавов системы завершается при 490К, что соответствует температуре плавления элементарного селена и указывает на вырождение предполагаемого перитектического равновесия



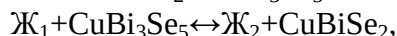
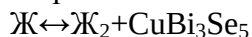
у элементарного селена.

Система CuBiSe₂-Se (рис.2) также характеризуется наличием широкой области расслаивания, которая при ~750К достигает 75 мол% (от ~5 до 80 мол% CuBiSe₂). Из расплавов, содержащих более ~5 мол% CuBiSe₂, первично кристаллизуется CuBi₃Se₅. Это подтверждается наличием линий отражения CuBi₃Se₅ на дифрактограммах литых негомогенизированных сплавов и находится в соответствии с данными [3].

Кривая пМ соответствует вторичной кристаллизации CuBiSe₂ по моновариантной и перитектической реакции



Горизонталы при 735 и 705К отвечают монотектическим равновесиям



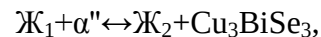
а при 490К - вырожденному вблизи селена эвтектическому или перитектическому равновесию с образованием гетерогенной смеси CuBiSe₂+Se.

Система Cu₃BiSe₃-Se (рис.3). Характер фазовых равновесий в этой системе качественно отличается от двух предыдущих и более сложный. В отличие от указанных, данная система в субсолидусе нестабильна и пересекает две трехфазные области: CuSe₂+CuBiSe₂+Cu₃BiSe₃ и CuSe₂+CuBiSe₂+Se.

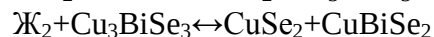
Ликвидус этой системы практически полностью охвачен кривой первичной кристаллизации α'-фазы на основе высокотемпературной модификации Cu₂Se. Термические эффекты, отвечающие этому процессу, обнаружены только на кривых ДТА спла-

вов, содержащих ≥90 мол% Cu₃BiSe₃. Для других составов они построены экстраполяцией (пунктиры).

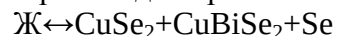
Из сравнительного анализа рис.3а и Т-х диаграммы системы Cu-Se [15] можно сделать вывод о том, что горизонталь при 680К, по-видимому, отвечает монотектическому равновесию



а при 650, 613, 600К - перитектическим равновесиям



Последняя реакция формирует границу раздела двух трехфазных областей при составе ~70 мол% Cu₃BiSe₃ (рис.3а). В сплавах, содержащих более 70 мол% Cu₃BiSe₃, после этой реакции остается избыток Cu₃BiSe₃ и образуется трехфазная область CuSe₂+Cu₃BiSe₃+CuBiSe₂. В сплавах же состава <70 мол% Cu₃BiSe₃ в избытке остается жидкая фаза (Ж₂) и формируется область Ж₂+CuSe₂+CuBiSe₂. Полная кристаллизация происходит при 490К



Результаты РФА, а также измерений микротвердости ЭДС подтверждают представленные фазовые диаграммы (рис.1-3).

Порошковые рентгенограммы отожженных образцов CuBi₃Se₅-Se и CuBiSe₂-Se состояли из сумм дифракционных линий элементарного селена и соответствующего соединения, а в системе Cu₃BiSe₃-Se находились в соответствии с рис.3а.

В сплавах CuBi₃Se₅-Se и CuBiSe₂-Se измерялись две серии значений микротвердости, отвечающие исходным фазам, а значения ЭДС цепей типа (1) оставались постоянными независимо от состава (табл.), что однозначно подтверждает данные ДТА. Следует также отметить, что значения ЭДС в сплавах этих двух систем совпадают с данными [3] для соединений CuBi₃Se₅

Результаты ДТА, измерений микротвердости и ЭДС цепей типа (1) для некоторых сплавов систем CuBi₃Se₅ (CuBiSe₂, Cu₃BiSe₃)-Se

Система	Состав, мол%; соед.	Термические эффекты, К	Н _ц , МПа	Е, мВ (300К)

CuBi ₃ Se ₅ -9Se	90	490; 790; 865	600; 350	385
	80	490; 790; 850*	610; 350	382
	60	490; 792; 828*	610; 350	382
	40	490; 788; 825*	600; 350	380
	20	490; 785; 820*	580; 350	382
CuBiSe ₂ -4Se	90	490; 705; 780; 830	750; 340	358
	80	490; 700; 740	760; 350	358
	60	490; 705; 735	760; 350	355
	40	490; 705; 735	750; 350	353
	20	490; 700		
Cu ₃ BiSe ₃ - 7Se	90	600; 610; 650; 680; 790; 845		264
	80			261
	60	600; 610; 648; 680		340
	40	490; 600; 615; 645; 680		342
	20	490; 600; 610; 645; 675 490; 600; 610; 650; 675		340

и CuBiSe₂ соответственно. Это косвенно указывает на отсутствие заметной растворимости селена в этих соединениях.

В системе Cu₃BiSe₃-Se значения ЭДС цепей типа (1) характеризуются двумя горизонталями при 263 и 340 мВ, которые скачкообразно переходят друг в друга при

составе ~70 мол% Cu₃BiSe₃. Причем эти значения ЭДС практически совпадают с литературными данными для Cu₃BiSe₃ [3] и CuSe₂ [16], что находится в полном соответствии с построенной нами фазовой диаграммой системы Cu₃BiSe₃-Se (рис.3а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах A^I-B^V-C^{VI}. М.:Наука. 1982. 150 с.
2. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ. 1993. 342 с.
3. Бабанлы М.Б., Мохтасебзаде З, Алиев И.И. // Азерб.хим.журнал. 2007. №4. С.175.
4. Бабанлы Н.Б., Мохтасебзаде З, Алиев И.И., Бабанлы М.Б. // Докл.НАН Азерб., 2007. т.63. №1. С.41.
5. Gather B, Blschnic. //J.Less. Common.Metals. 1976. v.48. N2. 3.205.
6. Переш Е.Ю., Ворошилов Ю.В., Головей М.И., Поторий М.В. О соединениях Cu₃Bi(S, Se, Te). / Рукопись деп. ОНИ-ИТЭХим, г.Черкассы, 1 июля 1975. №570/575. Деп.
7. Головей М.И., Ворошилов Ю.В., Поторий М.В. // Изв.ВУЗов. Химия и хим.технология. 1985. т.28. №1. С.7.
8. Головей М.И., Гурзан М.И., Олексюк И.Д. Получение, свойства и применение монокристаллов тройных халькогенидов на основе элементов I-IV групп периодической системы // Химия и физика халькогенидов, Киев: Наукова Думка. 1977. С.6.
9. Ворошилов Ю.В., Евтегнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. М.: Наука. 1989. 224с.
10. Жузе В.П., Сергеева В.М., Штурм Е.Л. // Ж.техн.физ., 1958. т.28. №10. С.2093.
11. Liautard B., Garcia J.C., Brun G. et al. // Eur.J. Spl.Stat.Inorg.Chem., 1990. v.27. P.819.
12. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. М.: Мир. 1993. С.256.
13. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1., 2000, изд.С.-Петербург. ун-та. 616 с/
14. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Метод ЭДС в термодинамике

сложных полупроводников веществ. Баку: БГУ. 1992. 317 с.

15. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. т. 1. 1996. 992 с.; т. 2. 1997. 1024 с.

16. Азизов Т.Х., Алиев И.Я., Мустафаев Ф.М., Аббасов А.С. и др. Термодинамические свойства халькогенидов меди. / В кн. Термодинамические свойства твердых металлических сплавов. Минск: изд.БГУ. 1976. С.86.

**MİSİN SELENOBİSMUTİTLƏRİNİN SELENLƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ
QARŞILIQLI TƏSİRİ**
N.B.Babanlı

DTA, RFA və həmçinin bərk elektrolitli ($\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{J}_2$) EHQ üsulları ilə, həmçinin mikrobərkliyin ölçülməsi ilə $\text{CuBi}_3\text{Se}_5\text{-Se}$, $\text{CuBiSe}_2\text{-Se}$ və $\text{Cu}_3\text{BiSe}_3\text{-Se}$ sistemlərində faza tarazlıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hər üç sistem qeyri-kvazibinar olub, maye halda geniş təbəqələşmə sahəsinə malikdir. İlk iki sistem subsolidusda stabildir, üçüncü isə daha mürəkkəb qarşılıqlı təsirlə səciyyələnir və bərk halda $\text{CuSe}_2\text{-Cu}_3\text{BiSe}_3\text{-CuBiSe}_2$ və $\text{CuSe}_2\text{-CuBiSe}_2\text{-Se}$ üçfazlı sahələrini kəsir. Tədqiq edilən sistemlərdə non- və monovariant proseslərin tipləri və parametrləri təyin edilmişdir.

**PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION OF SELENO-BISMUTHITES
OF COPPER WITH SELENIUM**

N.B.Babanly

Using methods DTA and X-ray analysis, as well as measurements of microhardness and EMF of concentration chains with solid electrolyte $\text{Cu}_4\text{RbI}_3\text{Cl}_2$ there have analysed phase equilibriums in the systems $\text{CuBi}_3\text{Se}_5\text{-Se}$, $\text{CuBiSe}_2\text{-Se}$ and $\text{Cu}_3\text{BiSe}_3\text{-Se}$. It has been established, that all three systems are non quasi-binary and have wide areas of immiscibility. The first two systems are stable in subsolidus, and the third is characterized by more complex interaction. Below the solidus it crosses three-phase areas $\text{CuSe}_2\text{-Cu}_3\text{BiSe}_3\text{-CuBiSe}_2$ and $\text{CuSe}_2\text{-CuBiSe}_2\text{-Se}$. Types of non- and monovariant processes and temperature-concentration intervals of the course of the latter are determined.