

**СИНТЕЗ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР
СОЕДИНЕНИЯ CuBS_2**

¹Желудкевич А.Л., ¹Игнатенко О.В., ¹Гончаров В.С., ¹Коновалова А.В.

¹Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь, E-mail: zheludkevich27@gmail.com

В последнее время весьма привлекательными являются многокомпонентные полупроводниковые материалы, в состав которых входит три и более химических элементов, характеризующиеся большим разнообразием и широтой диапазона изменений электрофизических и оптических свойств по сравнению с элементарными и бинарными полупроводниками. Среди них заметное место занимают тройные халькогенидные соединения типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ (где A^{I} —Cu, Ag; B^{III} —Fe, Ga, В; C^{VI} —S, Se) со структурой халькопирита.

Тройные полупроводниковые соединения класса $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ кристаллизуются в структуре типа халькопирита CuFeS_2 [1]. Кристаллическая структура халькопирита принадлежит к пространственной группе D_{2d}^{12} ($2m$) и является сверхрешеткой структуры сфалерита ZnS (пространственная группа T_d^2 ($3m$)). Элементарную ячейку халькопирита можно рассматривать как усложненный вариант решетки сфалерита [2]. Как и в решетке сфалерита, катионы (по 2 атома элементов I и III группы периодической системы) образуют правильный тетраэдр, в центре которого находится анион (халькоген VI группы), соответственно, каждый анион тетраэдрически окружен четырьмя катионами согласно рисунку 1, то есть в решетке халькопирита каждый атом имеет четырех, ближайших соседей и координационное число равно 4. Примитивная ячейка халькопирита содержит 8 атомов, т.е. две формульных единицы. Химическая связь в полупроводниках $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ по своей природе является промежуточной между гомеоплярной (ковалентной) и гетероплярной (ионной) [3].

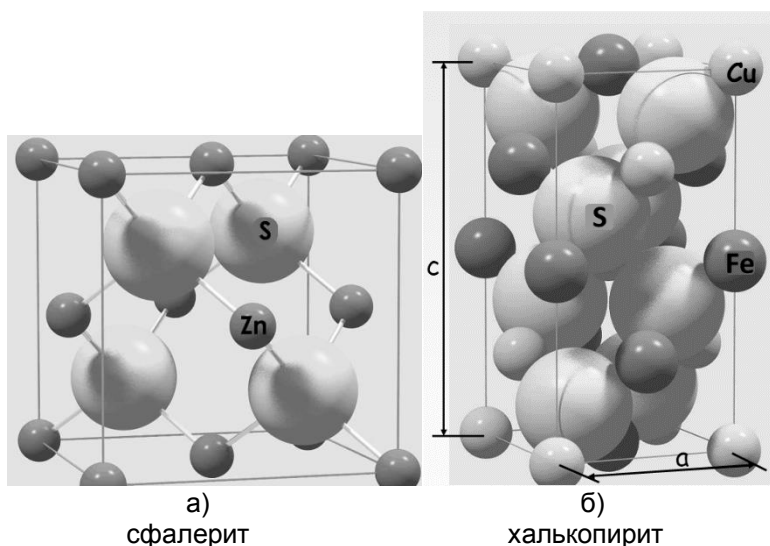


Рисунок 1 – Элементарная ячейка сфалерита и халькопирита

Существуют разные способы получения данных соединений [4]. В данной работе рассматривается способ получения CuBS_2 при воздействии высокого давления (до 5 ГПа) и температуры (до 1500 °С).

Установка для синтеза соединения CuBS_2 при высоком давлении и температуре включает в себя гидравлический пресс ДО 137 А, аппарат высокого давления (АВД), силовой трансформатор для электрического нагрева реакционного объема камеры высокого давления и программатор синтеза «OPTRON». Синтез осуществлялся в АВД с твердосплавными матрицами типа «наковальня с лункой».

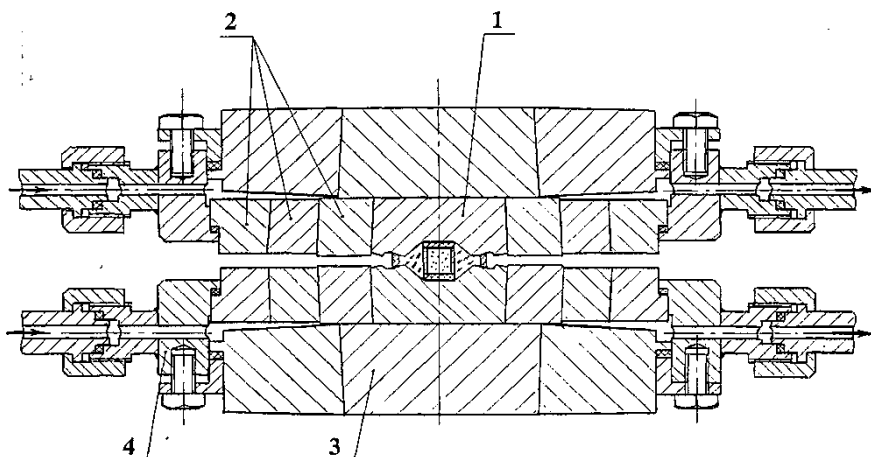


Рисунок 2 – Устройство высокого давления для синтеза сверхтвердых материалов; 1 – твердосплавные матрицы с контейнером и нагревательным элементом; 2 – стальные поддерживающие кольца; 3 – твердосплавные опорные плиты с поддерживающими кольцами; 4 – корпус водяного охлаждения (стрелками указано направление входа и выхода воды)

Устройство высокого давления типа «наковальня с лункой» (рис.2) состоит из двух встречно перемещающихся твердосплавных матриц 1 (из ВК-6), скрепленных по боковым поверхностям стальными поддерживающими кольцами 2 (сталь 35 ХГСА). Плоские торцевые поверхности матриц соприкасаются с опорными плитами 3 (твердый сплав ВК-15), которые поддержаны бандажными кольцами 4. Внутри матриц помещается контейнер, изготавливаемый из литографского камня или пиррофиллита с графитовым нагревателем и таблеткой реакционной смеси. При нагрузке в контейнере создается квазигидростатическое состояние, оцениваемое в единицах гидростатического давления. Нагрев реакционной смеси осуществляется пропусканием электрического тока через графитовый нагреватель. Большая плотность теплового потока, проходящего через твердосплавные матрицы, находящиеся в тепловом и электрическом контакте с нагревательным элементом, приводит к быстрому их разогреву. Поэтому для термостатирования аппарат помещали в корпус с водяным охлаждением (стрелками указано направление входа и выхода воды). Это обеспечивает стабильность теплового режима в реакционном объеме.

Нами был синтезирован ряд образцов соединений системы Cu-B-S_2 . Синтез проводился при давлении 5 ГПа (с учетом термического прироста давления, равного $\sim 0,8$ ГПа), при температурах от 500 °С до 1500 °С и в временных рамках синтеза от 1 до 600 секунд в твердосплавных камерах высокого давления типа «наковальня с лункой» в контейнерах из литографского камня. Подобранные условия синтеза позволили получить тройное халькогенидное соединение с высокой степенью фазовой чистоты.

Синтез проводили из элементарных составляющих, таких как: Cu – порошок меди, чистота 99,99%, размер частиц <50 мкм; В – порошок бора, чистота 99,9%; S – порошок серы, чистота 99,99%. Исходное стехиометрическое соотношение шихты равнялось $\text{Cu+B+S}_2=1:1:2$ (CuBS_2).

Исследования проводились с использованием дифрактометра ДРОН-3М в Cu-K_α -излучениях при комнатной температуре. Для отсекающего компонента излучений использовался графитовый монохроматор. Шаг сканирования составлял не более 0.03 градуса, время экспозиции – не менее 5 секунд. Фиксация данных производилась автоматически. Исследования кристаллической структуры проводились методом полного профильного анализа Ритвельда рентгеноструктурных данных. Уточнение спектров проводилось с помощью программного комплекса FullProf.

По результатам проведенных синтезов определено оптимальное время синтеза для получения соединений системы Cu-B-S_2 . Определена зависимость процессов фазообразования и физические характеристики в системе Cu-B-S_2 от продолжительности синтеза. Начиная с 500 °С начинает образовываться тройное

халькогенидное вещество CuBS_{2-x} (рис.3). Наряду с CuBS_{2-x} в образце присутствуют двойные сульфиды CuS_2 и BS .

При увеличении времени синтеза и температуры идет процесс диффузии и перераспределения, в образце начинает доминировать CuBS_{2-x} с незначительным присутствием примесей (не до конца прореагировавших исходных веществ и продуктов предреакций двойных соединений системы Cu-B-S_2).

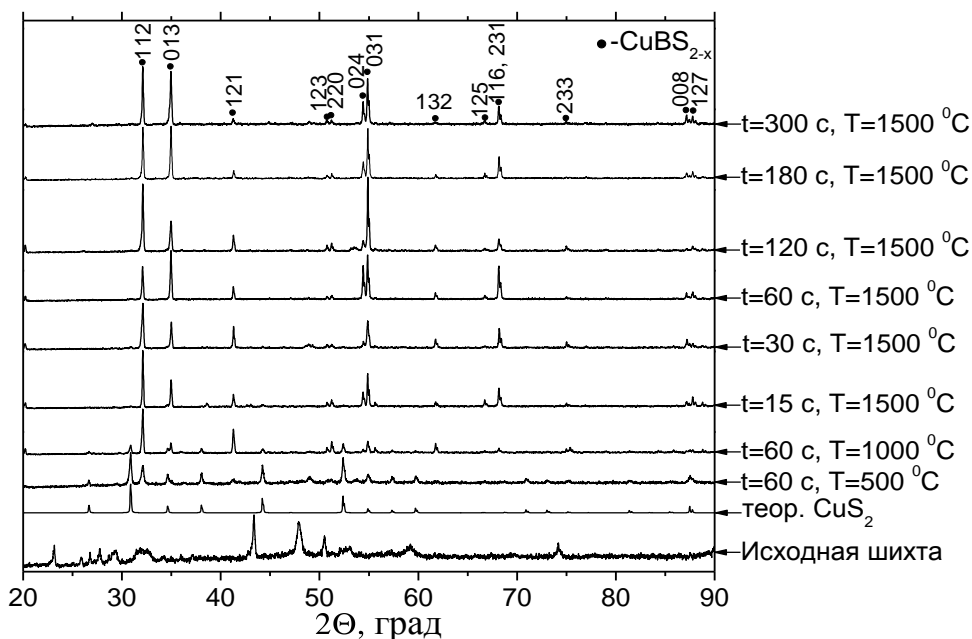


Рисунок 3 – Спектры рентгеновской дифракции образцов, полученных под высоким давлением 5 ГПа

Полученное тройное полупроводниковое соединения CuBS_{2-x} имеет тетрагональную сингонию (типа халькопирит). Элементарную ячейку CuBS_{2-x} можно рассматривать как усложненный вариант решетки сфалерита CuS_2 (кубическая сингония), в которой произошла упорядоченная замена металла, имеющего валентность Z , атомами двух металлов, валентность которых в среднем также равна Z . Такая замена ведет к приблизительно двукратному увеличению вдоль оси c размеров ячейки, так что $c/a \approx 2$ (a , c – параметры элементарной ячейки). По методу Ритвельда были установлены параметры тетрагональной кристаллической ячейки CuBS_2 $a=0.5044$ нм и $c=0.8947$ нм.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Т16МС-009).

Список литературы:

1. Hahn H., Frank G., Klinger W. u. a. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur// Z. Anorg. Und Allgem. Chemie.-1953.-Bd.271, №3/4.-S.153-170.
2. Wagner S. Chalkopyrites// Topics in Applied Physics.-1977.-Vol. 17. P.171-196.
3. Кошкин В.М., Комник Ю.Ф., Орлова С. Д. Некоторые особенности химической связи в многокомпонентных полупроводниковых соединениях//Сб. Химическая связь в полупроводниках и твёрдых телах. Мн.:1965.-С.304-310.
4. Takahiro Kajiki, Yamato Hayashi, Hirotsugu Takizawa //High-pressure synthesis of anew coppert hioborate, CuBS_2 // Materials Letters 61 (2007) 2382–2384