

І.П. Приц¹, М.В. Поторій², П.М. Милян¹, С.Ф. Мотря¹, В.М. Дзямко²

Характер утворення сполук типу $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$ та методи вирощування їх монокристалів, де $Me^I - Cu, Ag$; $Me^{III} - In, Bi, Cr$

¹НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46, тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: pet-milvan@yandex.ru;
²ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Методами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в системах $Me^I Me^{III} S_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$. За характером утворення тетраарних сполук типу $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$ розроблені технологічні умови вирощування їх монокристалів.

Ключові слова: фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, монокристали.

Стаття постуила до редакції 12.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Сполуки типу $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$ є ізоелектронними аналогами відомого сегнетоелектрика $Sn_2 P_2 S_6$, що вже рекомендований до практичного впровадження. Дані сполуки можна розглядати як фази, що одержуються шляхом заміщення $2Sn^{2+}$ на $(Me^+ + Me^{3+})$. Для сполук $CuInP_2 S_6 (Se_6)$ уже виявлені сегнетоелектричні переходи [1, 2]. Сполука $CuInP_2 S_6$ є прикладом колінеарних двоїдраткових сегнетоелектричних сполук, в яких реалізується фазовий перехід типу “порядок-безпорядок” при $T_c = 315$ К. При кімнатній температурі $CuInP_2 S_6$ володіє нецентросиметричною просторовою групою Cc , вище температури фазового переходу вона переходить в центросиметричну просторову групу $C2/c$. В обох випадках елементарна комірка містить по чотири формульні одиниці ($Z = 4$). Для сполуки $CuInP_2 Se_6$ при кімнатній температурі реалізується примітивна тригональна комірка, просторова група $P-31c$, при низьких температурах – у сегнетоелектричній фазі $P31c$. Елементарна комірка в обох випадках містить дві формульні одиниці ($Z = 2$).

У зв'язку з цим, в останні роки до сполук типу $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$ спостерігається підвищений науковий інтерес.

Теоретичною основою для розробки технологічних умов синтезу та вирощування монокристалів є вивчення фізико-хімічної взаємодії у відповідних системах. Для вибору квазібінарних перерізів, на яких утворюються сполуки, була

проведена експериментальна триангуляція квазіпотрійних систем типу $Me_2 S (Se) - Me_2^{III} S_3 (Se_3) - P_2 S_4 (Se_4)$. В результаті було встановлено, що частково квазібінарним перерізом у всіх досліджуваних системах є $Me^I Me^{III} S_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$, а для срібловмісних сполук і перерізи $Ag_4 P_2 X_6 - Me_4^{III} (P_2 X_6)_3$, де $X - S, Se$.

В даній статті приведені результати по дослідженню фізико-хімічної взаємодії в наступних квазіподвійних системах: $CuInS_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$, $AgInS_2 (Se_2) - P_2 S_4 (Se_4)$, $CuBiSe_2 - P_2 Se_4$ та $CuCrS_2 - P_2 S_4$.

За характером утворення тетраарних сполук типу $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$ розроблені технологічні умови вирощування їх монокристалів.

I. Експериментальна частина

Одержання сплавів досліджуваних систем проводили однотемпературним методом синтезу, де в ролі вихідних компонентів використовували тернарні сполуки $Me^I Me^{III} S_2 (Se_2)$ з додаванням до них розрахованих стехіометричних кількостей червоного фосфору, сірки або селену у вакуумованих кварцових ампулах. З метою уникнення сублімації летких компонентів, що утворюються під час синтезу, верхній кінець ампули підтримували при температурі на 40 - 50 К вище зони синтезу. Такий же температурний градієнт зберігався і при охолодженні продуктів реакції. Максимальна температура нагріву

сплавів із сіркою була на 100 К вище, ніж селеновмісних компонентів. З метою гомогенізації одержаних сплавів проводили довготривалий відпал (~2-ох тижнів) при температурах в залежності від складу сплавів 670 К або 770 К. Одержані зразки у всіх системах були досліджені методами диференціально-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів.

Процес вирощування методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах довжиною 120-160 мм, діаметром 22 - 25 мм. В якості транспортуючого реагенту використовували вільний йод або CuI концентрацією 4 – 5 мг/см^3 внутрішнього об'єму ампули. Вирощування монокристалів проводили у декілька стадій. Перша стадія полягала в очистці “холодної” зони (зони кристалізації) ростових ампул. Процес здійснювали шляхом створення зворотнього градієнту протягом доби (~ 850 К в зоні кристалізації та 670 К в зоні шихти). На другій стадії здійснювали процес селективного утворення на стінках ампули в зоні кристалізації невеликої кількості монокристалічних зародків. Створення оптимальних пересичень у ростових ампулах досягали за рахунок зміни температур у зоні випаровування та в зоні кристалізації, величини температурного градієнту, довжини та діаметру ампули, концентрації та типу носія. У всіх випадках транспорт направлений від більш “гарячої” до більш “холодної” зони, що свідчить про ендотермічний характер газотранспортних реакцій. Механізм перебігу таких реакцій можна представити схемою:



де Me^{I} – Cu, Ag; Me^{III} – In, Cr; X – S, Se.

Запис молекул у лапках слід розуміти лише як

формальний, оскільки дійсний склад їх невідомий).

Завершальна стадія процесу вирощування монокристалів методом ХТР полягає у відгонці залишків сублимованої фази із зони кристалізації. Вона здійснюється шляхом повільного пониження температури “гарячої зони” з швидкістю ~ 20 К/год до температури на ~ 80 – 100 К нижчої, ніж у зоні кристалізації, з витримкою при таких умовах протягом години.

Крім одержання монокристалів сполук $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{X}_6$ методом хімічних транспортних реакцій розроблені оптимальні технологічні умови для одержання цих сполук методом направленої кристалізації з розплаву. Ростова піч складалась з двох незалежних зон, що дозволяє змінювати температурний градієнт в необхідних межах і проводити відпал зразків у оптимальних температурних умовах. Контроль і регулювання температури здійснювали за допомогою високоточного регулятора РИФ-101 з точністю до 0,1 К. Для переміщення фронту кристалізації використовували спеціальний підйомний механізм, який дозволяє змінювати швидкість руху ампули в широкому інтервалі.

Синтез сполук здійснювали безпосередньо у ростових ампулах. Ампула мала конусоподібний “носик” довжиною 15 – 20 мм, діаметром до 3 мм, необхідний для формування монокристалічної затравки на початковій стадії процесу. Ампула припаювалась до кварцового штоку і виставлялась по центру попередньо проградуйованої печі. Шток закріплювали до спеціального тримача. “Носик” ампули встановлювали на рівні зони кристалізації. Шихту в ампулі нагрівали до повного розплавлення (перегрів становив 50 К вище точки плавлення сполуки). Потім включали механізм переміщення ампули вниз і в конусоподібній частині проводили “зародження”

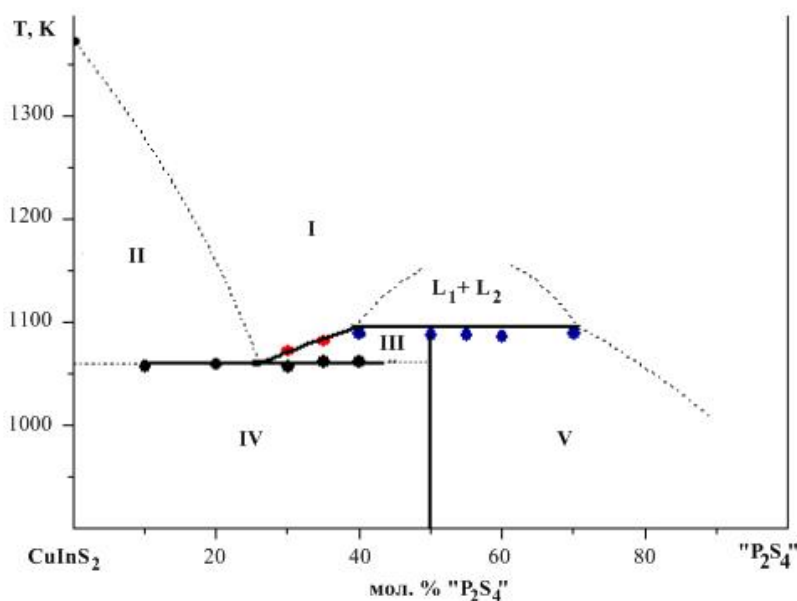


Рис. 1. Діаграма стану системи CuInS_2 -“ P_2S_4 ”:
 I - L; II - L+ CuInS_2 ; III - L+ CuInP_2S_6 ; IV - CuInS_2 + CuInP_2S_6 ; V - CuInP_2S_6 +“ P_2S_4 ”.

монокристалічної затравки. Далі проводилась 2-3 добова рекристалізація затравки. Потім включали механізм переміщення ампули та розпочинали цикл вирощування монокристалу.

II. Результати та їх обговорення

Сполука $CuInP_2S_6$ утворюється в системі $CuInS_2$ - P_2S_4 в результаті синтетичної реакції між двома рідинами L_1 (~ 40 мол. % P_2S_4) та L_2 (~ 70 мол. % P_2S_4) при температурі 1088 ± 5 К [3, 4] (рис. 1).

Евтектика між $CuInS_2$ та $CuInP_2S_6$ відповідає координаті ~ 25 мол. % P_2S_4 та плавиться при температурі 1058 ± 5 К.

В системі $CuInSe_2$ - P_2Se_4 при 50 мол. % співвідношення вихідних компонентів утворюється сполука $CuInP_2Se_6$ [3, 5] (рис. 2).

Встановлено, що сполука $CuInP_2Se_6$ плавиться конгруентно при температурі 923 ± 5 К. Лінія ліквідусу на діаграмі досить полого, що свідчить про дисоціацію сполуки при плавленні. Евтектична горизонталь з боку $CuInSe_2$ відповідає температурі 885 ± 5 К, а склад евтектики ~ 8 мол. % P_2Se_4 . При

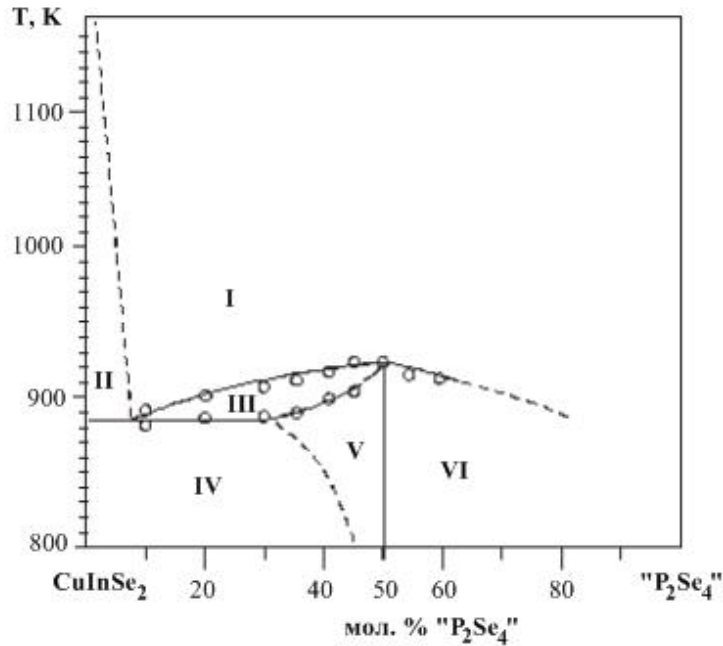


Рис. 2. Діаграма стану системи $CuInSe_2$ - P_2Se_4 :
I - L; II - L+ $CuInSe_2$; III - L+ α ; IV - $CuInSe_2$ + α ; V - $CuInP_2Se_6$ + α ; VI - $CuInP_2Se_6$ + P_2Se_4 .

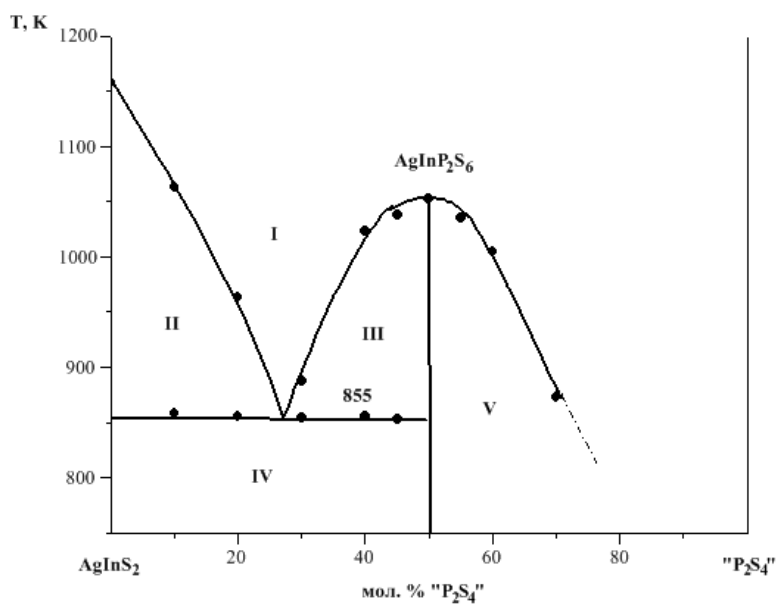


Рис. 3. Діаграма стану системи $AgInS_2$ - P_2S_4 :
I - L; II - L+ $AgInS_2$; III - L+ $AgInP_2S_6$; IV - $AgInS_2$ + $AgInP_2S_6$; V - $AgInP_2S_6$ + P_2S_4 .

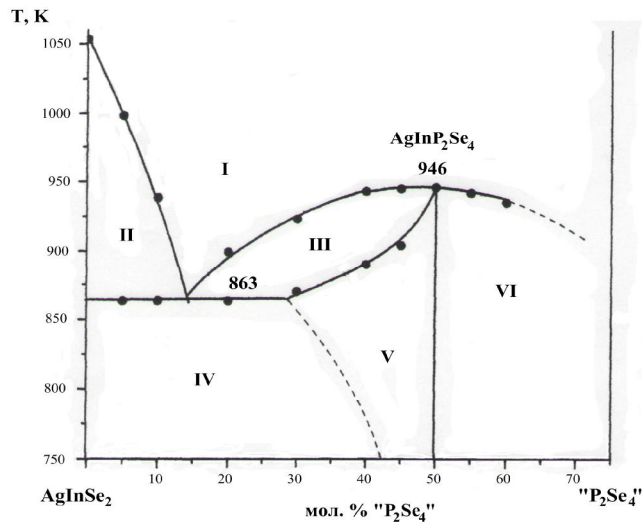


Рис. 4. Діаграма стану системи AgInSe_2 - P_2Se_4 :

I - L; II - L+ AgInSe_2 ; III - L+ $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$; IV - $\text{AgInSe}_2+\alpha$; V - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6+\alpha$; VI - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6+\text{P}_2\text{Se}_4$.

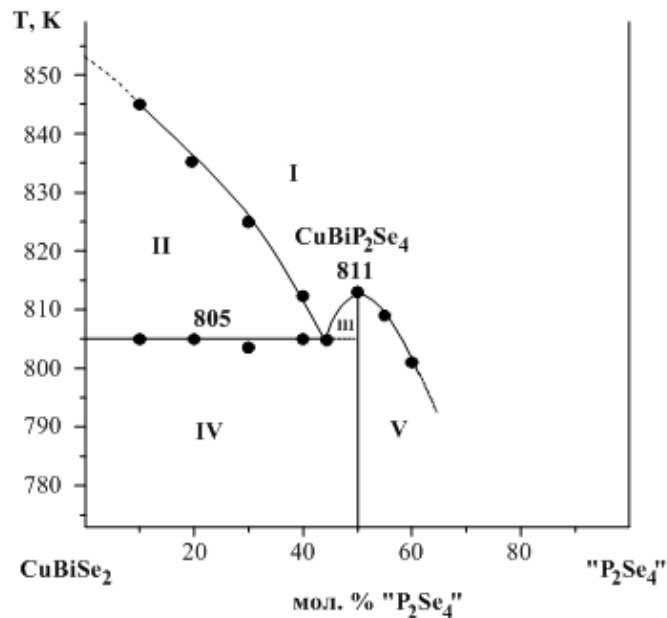


Рис. 5. Діаграма стану системи CuBiSe_2 - P_2Se_4 :

I - L; II - L+ CuBiSe_2 ; III - L+ $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$; IV - $\text{CuBiSe}_2+\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$; V - $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6+\text{P}_2\text{Se}_4$.

евтектичній температурі сполука $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ володіє областю гомогенності, яка складає порядку 82 мол. % P_2Se_4 .

В роботі [6] досліджено фазові рівноваги в системі AgInS_2 - P_2S_4 (рис. 3). В системі реалізується тетрарна сполука AgInP_2S_6 , яка плавиться конгруентно при 1053 ± 5 К. Між нею та тернарною сполукою AgInS_2 утворюється евтектика, яка відповідає складу ~ 28 мол. % P_2S_4 та плавиться при температурі 855 ± 5 К.

В системі AgInSe_2 - P_2Se_4 утворюється тетрарна сполука $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ [7] (рис. 4). Встановлено, що вона плавиться без розкладу при температурі 946 ± 5 К. Пологий характер лінії ліквідусу, так як і у випадку сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, вказує на значну дисоціацію сполуки при плавленні. Склад евтектики відповідає

14 мол. % P_2Se_4 і плавиться при температурі 863 ± 5 К. При евтектичній температурі $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ володіє областю гомогенності, яка сягає ~ 80 мол. % P_2Se_4 .

За результатами диференціально-термічного аналізу побудована діаграма стану системи CuBiSe_2 - P_2Se_4 [8] (рис. 5). В системі утворюється тетрарна сполука $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, яка плавиться конгруентно при температурі 811 ± 5 К. Горизонталь при температурі 805 ± 5 К є евтектична; координата евтектичної точки складає 55 мол. % P_2Se_4 .

Діаграма стану системи CuCrS_2 - P_2S_4 вивчена в [9] та приведена на рис. 6. Встановлено, що в досліджуваній системі утворюється тетрарна сполука CuCrP_2S_6 , яка плавиться конгруентно при температурі 1087 ± 5 К. Температура евтектичної

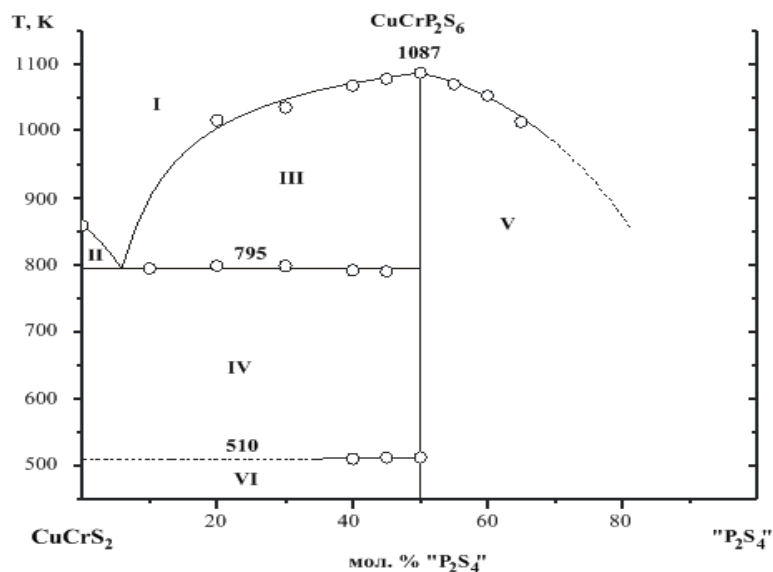


Рис. 6. Діаграма стану системи $CuCrS_2$ - P_2S_4 : I - L; II - L+ $CuCrS_2$; III - L+ $CuCrP_2S_6$; IV - $CuCrS_2 + \alpha-CuCrP_2S_6$; V - $CuCrP_2S_6 + P_2S_4$; VI - $CuCrS_2 + \beta-CuCrP_2S_6$.

Таблиця 1

Параметри процесу вирощування монокристалів сполук $Me^I Me^III P_2 X_6$ методом хімічних транспортних реакцій

Формула сполуки	Трансп. агент, мг/см ³	Температури зон, К		ΔT , К	Час процесу, год.	Колір, розмір кристалів, мм ²	
		Випаровування	Кристалізації				
$CuInP_2S_6$	I_2	900	870	30	400	лимонний 7×10	
		910	860	50		6×8	
$CuInP_2Se_6$	CuI (6-10)	940	920	20	360	8×8	
		I_2, CuI (4-6)	850	830	20	400	Тонкі чорні пластини 6×6
			870	830	40	340	10×6
		890	830	60	300	8×6	
$CuCrP_2S_6$	I_2, CuI (4-5)	920	900	20	400	Темно-жовті пластини 8×5	
		930	900	30	340	6×5	

Таблиця 2

Технологічні умови вирощування монокристалів сполук $Me^I Me^III P_2 X_6$ методом направленої кристалізації

Формула сполуки	Температура зони розплаву, К	Температура зони відпау, К	Гradient температури в зоні кристалізації, К/мм	Швидкість переміщення фронту кристалізації, мм/добу	Швидкість охолодження вирощеної булі, К/добу
$CuInP_2S_6$	1130	870	3,0	2,5	200
$CuInP_2Se_6$	980	820	3,5	3,5	150
$AgInP_2S_6$	1100	850	3,5	5,0	200
$AgInP_2Se_6$	1000	750	3,0	6,0	150
$CuBiP_2Se_6$	850	620	3,0	4,0	200

горизонталі складає 795 ± 5 К. Склад евтектичної точки відповідає координаті 95 мол. % P_2S_4 .

На основі вивчених діаграм стану для сполук

типу $Me^I Me^III P_2 S_6 (Se_6)$ нами розроблені технологічні умови вирощування їх монокристалів як методом хімічних транспортних реакцій (ХТР), так і методом

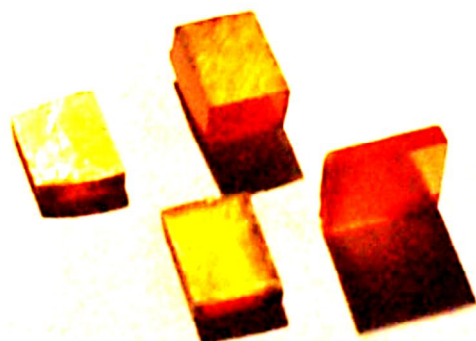


Рис. 7. Вигляд монокристалічних зразків, вирізаних з “булі” CuInP_2S_6 .

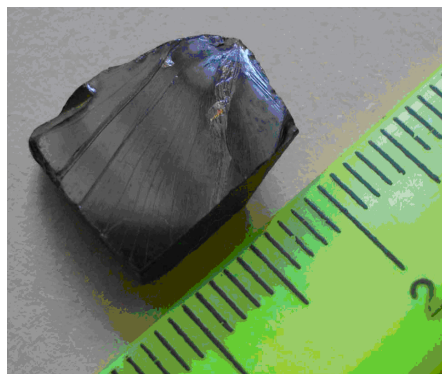


Рис. 8. Вигляд монокристалічної “булі” для CuInP_2S_6 .

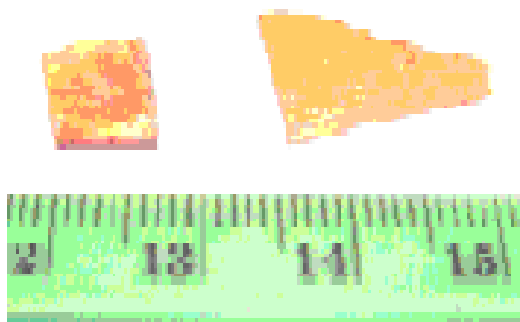


Рис. 9. Вигляд монокристалічної “булі” для AgInP_2S_6 .



Рис. 10. Вигляд монокристалічної “булі” для AgInP_2S_6 .

напрявленої кристалізації з розплаву.

В табл. 1 приведені оптимальні умови вирощування монокристалів методом ХТР.

В табл. 2 приведені технологічні умови вирощування монокристалів сполук $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{X}_6$ методом направленої кристалізації.

В результаті були одержані монокристалічні «булі»:

CuInP_2S_6 – жовтого кольору розміром 25×14 мм;

CuInP_2S_6 – чорного кольору розміром 25×15 мм;

AgInP_2S_6 – жовтого кольору розміром 20×12 мм;

AgInP_2S_6 – сіро-стального кольору розміром 15×12 мм;

CuBiP_2S_6 – сіро-стального кольору розміром 35×12 мм.

Як приклад, на рис. 7-10 показаний загальний вигляд деяких одержаних монокристалічних «буль».

Для всіх монокристалічних «буль» досліджених тетраарних сполук спостерігається досконала спайність, що дозволяє легко виготовити зразки різної товщини.

Приц І.П. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу хімії твердого тіла;

Поторій М.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету;

Милян П.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач науково-дослідною лабораторією;

Мотря С.Ф. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Дзямко В. М.ч – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету.

- [1] V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R. Millez, J. Ravez, Phys. Rev.B. 56(9), 10860 (1997).
- [2] J. Vanys, V. Samulionis, V. B. Cajipe, Yu. Vysochanskii, Ferroelectrics 257(1), 163 (2001).
- [3] І.П. Приц, С.Ф. Мотря, М.В. Поторій, В.В. Товт, Науковий вісник УжНУ. Серія “Хімія” 14(2), 99 (2005).
- [4] І.П. Приц, С.Ф. Мотря, М.В. Поторій, П.М. Милян, А.М. Соломон, Науковий вісник УжНУ. Серія “Хімія” 24(2), 122 (2010).
- [5] М.В. Поторій, І.П. Приц, С.Ф. Мотря, П.М. Милян, В.В. Товт, Науковий вісник ВНУ. Серія “Хімічні науки” 30, 27 (2010).
- [6] М.В. Поторій, С.Ф. Мотря, І.П. Приц, П.М. Милян, Науковий вісник ВНУ. Серія “Хімічні науки” 24, 20 (2009).
- [7] С.Ф. Мотря, В.В. Товт, І.П. Приц, М.В. Поторій, П.М. Милян, Науковий вісник УжНУ. Серія “Хімія” 23(1), 29 (2010).
- [8] І.І. Макауз, І.П. Приц, С.Ф. Мотря, М.В. Поторій, П.М. Милян, Т.О. Малаховська-Росоха, Науковий вісник УжНУ. Серія “Хімія” 25(1), 35 (2011).

- [9] С.Ф. Мотря, М.В. Поторій, П.М. Милян, В.В. Товт, А.М. Соломон, Науковий вісник УжНУ. Серія “Хімія” 28(2), 36 (2012).

I.P. Prits¹, M.V. Potoriy², P.M. Milyan¹, S.F. Motrya¹, V.M. Dzyamko²

The Nature of the Formation of the Compounds $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ (where Me^{I} - Cu, Ag; Me^{III} - In, Bi, Cr) and Methods of Growing for Their Single Crystals

Physico-chemical interaction in the systems $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{S}_2(\text{Se}_2)$ - “ $\text{P}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$ ” was studied using X-ray powder diffraction and differential thermal analysis. The technological conditions of growing single crystals for the compounds $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ has been developed based on their nature of formation.

Keywords: phase diagrams, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, single crystals.