

УДК .546. 57'682'18'23

## ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{AgInSe}_2$ -“ $\text{P}_2\text{Se}_4$ ”

Мотря С.Ф.<sup>1</sup>, Товт В.В.<sup>1</sup>, Приц І.П.<sup>1</sup>, Поторій М.В.<sup>2</sup>, Милян П.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46

<sup>2</sup>Кафедра неорганічної хімії УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46

Розробка нових пристроїв електронної техніки вимагає пошуку і дослідженню фізико-хімічних властивостей нових напівпровідникових матеріалів. Зараз вже практично вичерпано вивчення властивостей багато численних бінарних фаз і все більше увага дослідників сконцентрована на розробці умов одержання та вирощуванні монокристалів тернарних і тетрарних сполук. Серед них слід виділити фосфоровмісні тетрарні сполуки типу  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ , де  $\text{Me}^{\text{I}}$  – Cu, Ag;  $\text{Me}^{\text{III}}$  – In, Cr, V, Sc, що пов'язано з наявністю у них сегнето-електричних властивостей.

Так, для сполук  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  встановлено виникнення спонтанної поляризації перпендикулярно до шарів структури при охолодженні нижче 310 К та нижче 235 К відповідно внаслідок впорядкування іонів  $\text{Cu}^+$  і зміщення іонів  $\text{In}^{+3}$ . Симетрія кристалічної ґратки при фазових переходах понижується для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  ( $\text{P31c} \rightarrow \text{P31c}$ ) без зміни числа формульних одиниць ( $Z=2$ ), а у випадку сульфїду – ( $\text{C2c} \rightarrow \text{Cc}$ ;  $Z=4$ ) [1].

В зв'язку з цим, певний інтерес викликають аналогічні тетрарні сполуки з сріблом –  $\text{AgInP}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ . Оскільки, основним методом вивчення умов утворення сполук є побудова діаграм стану, то дане дослідження присвячене вивченню фізико-хімічної взаємодії в системі  $\text{AgInSe}_2$ -“ $\text{P}_2\text{Se}_4$ ”, у якій утворюється тетрарна сполука  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ .

Вихідними компонентами для синтезу сплавів у досліджуваній системі були використані елементарні компоненти високої чистоти: срібло – В3; індій – В4; фосфор – В4; селен – В4.

Важливою умовою одержання сплавів даного перерізу є забезпечення повної взаємодії індію, що досягається двома методами:

- у ролі вихідних компонентів використовувати попередньо синтезовану бінарну сполуку  $\text{In}_2\text{Se}_3$  та прості речовини срібло, фосфор, селен, зважені у відповідних стехіометричних кількостях;
- індій зв'язують у попередньо синтезовану тернарну сполуку  $\text{AgInSe}_2$ , до якої у відповідно розрахованих кількостях додають елементарні фосфор і селен.

Нами для синтезу сплавів системи  $\text{AgInSe}_2$ -“ $\text{P}_2\text{Se}_4$ ” використано другий метод.

$\text{AgInSe}_2$  синтезували з елементарних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах у печах шахтного типу. Нагрівання вихідної шихти здійснювали з швидкістю 4 град/год. до максимальної температури, яка склала 1070 К. При максимальній температурі витримка тривала 3 доби. Далі температуру опускали до 720 К і проводили гомогенізуючий відпал при цій температурі протягом 72 год. Далі охолодження сплавів проводили в режимі виключеної печі.

Для одержання сплавів системи  $\text{AgInSe}_2$ -“ $\text{P}_2\text{Se}_4$ ” попередньо синтезований  $\text{AgInSe}_2$  розтирали в порошок і додавали стехіометричні кількості фосфору і селену, загрузали в попередньо очищені кварцові ампули, вакуумували і повільно (4-5 град/год) нагрівали до 970 К і витримували 15 діб. Гомогенізуючий відпал сплавів проводили при  $670 \pm 5$  К протягом одного місяця. В досліджуваній системі було одержано 10 зразків з інтервалом концентрації 5-10 мол. %.

Сплави системи  $\text{AgInSe}_2$ -“ $\text{P}_2\text{Se}_4$ ” були досліджені методом рентгенофазового та диференціально-термічного аналізів. За результатами рентгенофазового аналізу (ДРОН-2,  $\text{Cu K}_\alpha$  – випромінювання) в системі  $\text{AgInSe}_2$ -“ $\text{P}_2\text{Se}_4$ ” встановлено утворення

тетрарної сполуки  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ . На основі математичної обробки дифрактограми  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  встановлено, що вона кристалізується в тригональній сингонії, просторова група  $\text{P31c}$  з параметрами комірки  $a=6,191(3)$ ;  $c=12,95(7)$  Å, що добре співпадає з літературними даними [2].

Зйомка термограм одержаних сплавів проводилась на термографі НТР-64 з використанням хромель-алюмелевої термопари. В ролі реперних речовин використали сульфат натрію (температура поліморфного перетворення 858 К, температура плавлення 1342 К) і хлорид натрію (температура плавлення 1073 К). За еталон служив попередньо прожарений алюміній оксид.

В таблиці 1 приведено склад та значення температур ендотермічних ефектів на відповідних термограмах, а на рис.1 – діаграма стану системи  $\text{AgInSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$ .

Таблиця 1

Склад та значення температур на термограмах сплавів системи  $\text{AgInSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$

Склад сплаву $\text{AgInSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$ ,	Температура, К	
	$T_1$	$T_2$
95-5	998	
90-10	938	863
80-20	899	863
70-30	923	863
60-40	943	870
55-45	945	890
50-50	946	-
45-55	942	-
40-60	935	-

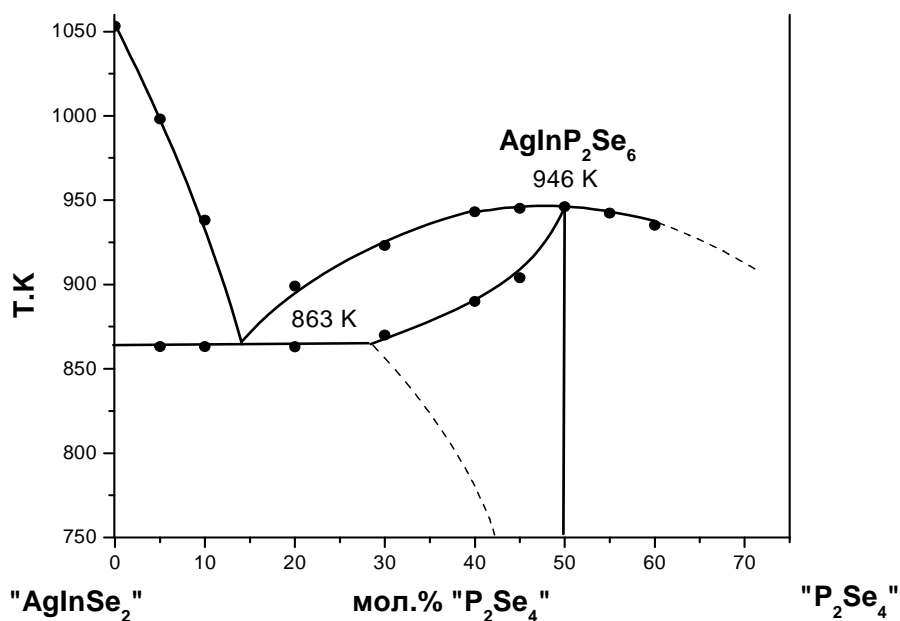


Рис.1. Діаграма стану системи  $\text{AgInSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$

З рисунка 1 видно, що в дослідженій системі при співвідношенні вихідних компонентів 1:1 утворюється тетрарна сполука  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ , яка плавиться з відкритим пологим максимумом при температурі  $946 \pm 5$  К. Область гомогенності  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  при евтектичній температурі ( $863 \pm 5$  К) складає 20 мол. %  $\text{AgInSe}_2$ . Склад евтектики відповідає 86 мол. %  $\text{AgInSe}_2$  з температурою плавлення

$863 \pm 5$  К. Конгруентний характер плавлення  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  вказує на можливість вирощування монокристалів даної сполуки методом Бріджмена [3].

Вирощування монокристалів  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  направленою кристалізацією розплаву було проведено за технологічних умов, приведених в табл.2.

Таблиця 2

Технологічні умови вирощування  
монокристалів  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  методом Бріджмена

Температура зони розплаву, Т, К	1000
Температура зони відпалу, Т, К	750
Температурний градієнт зони росту, Т, К	30
Швидкість росту, $\nu$ , мм/добу	6

В результаті були отримані монокристалічні „булі”  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  розмірами 15 мм в довжину та 12 мм в діаметрі. На однофазних порошкоподібних зразках  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  на спектрометрі СФ-18 досліджені спектри дифузійного відбивання.

Для приготування проби наважку сполуки розтирали в агатовій ступці і просіювали на капротовому ситі з розмірами отворів 50 нм, відважували 0,15 г порошку і змішували з 0,450 г попередньо просіяного магній оксиду. Змішені порошки для кращого перемішування ще раз просіювали через сито. Спектр дифузійного відбивання сполуки  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  приведено на рис.3

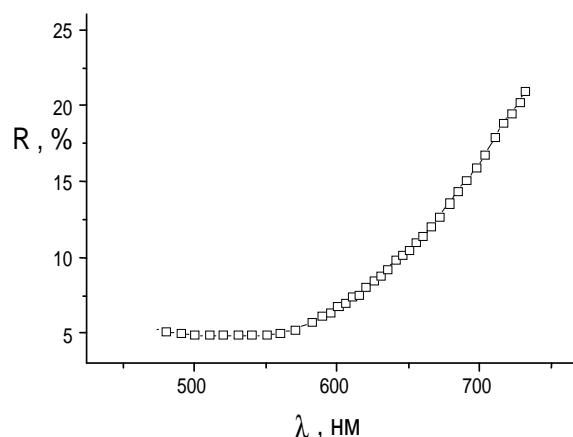


Рис.3. Спектр дифузійного відбивання порошкоподібного  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$

За короткохвильовою границею відбивання розраховано оптичну ширину забороненої зони  $E_g$ (eВ) для сполуки  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ , яка рівна 1,82 eВ.

#### Література

1. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V. B., Molinie P. Room – temperature crystal structure of the layered phase  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  //J. of Alloys and Comp.-1995.-Vol.218.-P.157-164.
2. Pfeiff R., Кніер R. Quaternary selenodiphosphates (IV):  $\text{M}^I\text{M}^{III}[\text{P}_2\text{S}_6]$ , ( $\text{M}^I=\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{M}^{III}=\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ). // J. of Alloys and Comp.-1992.-V. 186.-P.111-133.
3. Приц І.П., Поторій М.В., Товт В.В., Мотря С.Ф. Фізико-хімічна взаємодія в системі  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ . //Вісник УжНУ. Серія “Хімія”. – 2007. – Вип. 17. – С. 20-23.

## THE PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE $\text{AgInSe}_2$ -“ $\text{P}_2\text{Se}_4$ ” SYSTEM

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

The physical-chemical interaction in  $\text{AgInSe}_2$ -“ $\text{P}_2\text{Se}_4$ ” 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  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ , which melts congruently at  $946\pm 5$  K. With ternary compound  $\text{AgInSe}_2$  it forms eutectic at ~86 мол.%  $\text{AgInSe}_2$ . The temperature of eutectic line -  $863\pm 5$  K.  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  crystallizes in trigonal space group (P31c) with cell parameters:  $a=6,191(3)$ ;  $c=12,95(7)$  Å;  $Z=2$ . Single crystals of  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  were grown by Bridgman method.