

УДК 546.56.682.18.22.23

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ CuInS₂ – “P₂S₄” ТА CuInSe₂ – “P₂Se₄”

Приц І.П., Мотря С.Ф., Поторій М.В., Товт В.В.

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Дослідження шаруватих ізоелектронних тетраарних аналогів гіподифосфату олова Sn₂P₂S₆ типу Me^IMe^{III}P₂S(Se)₆, де Me^I – Cu, Ag; Me^{III} – In, Cr, викликають значний інтерес завдяки наявності в багатьох із них сегнетоелектричних властивостей. Так, сполука CuInP₂S₆ володіє сегнетоелектричним фазовим переходом при T_c=315 К [1], при якому виникає полярний стан з вектором поляризації, напрямленим перпендикулярно шарам кристалу. Кристали CuInP₂Se₆ цікаві тим, що в них виявлено два фазові переходи: при T_{c1}≤235 К існує сегнетоелектрична фаза з симетрією R3c, а при T_{c2}≥249 – параелектрична фаза з симетрією R3c [2]. Автори [1-4] досліджують кристалічну структуру тетраарних фаз типу Me^IMe^{III}P₂S(Se)₆, приводять деякі відомості відносно їх температур плавлення. Однак, до останнього часу відомості про фізико-хімічну взаємодію в системах, в яких утворюються ці сполуки в літературі відсутні..

Встановлення характеру утворення сполук CuInP₂S₆ та CuInP₂Se₆ шляхом дослідження відповідних псевдо бінарних систем та побудови їх діаграм стану дасть можливість вибору методів та розробки технологічних умов одержання їх монокристалів.

Аналіз псевдопотрійних систем In₂S₃ – Cu₂S – “P₂S₄” та In₂Se₃ – Cu₂Se – “P₂Se₄” вказує на можливість утворення тетраарних фаз CuInP₂S₆(Se₆)₆ в точці перетину розрізів CuIn(S)Se₂–“P₂(S)Se₄” і In₄(P₂S(Se)₆)₃–Cu₄P₂S(Se)₆. Враховуючи той факт, що речовини CuInS₂ та CuInSe₂ плавляться конгруентно, In₄(P₂S₆)₃ та In₄(P₂Se₆)₃ – утворюються за синтетичною реакцією, а попередні роботи [5] не підтверджують існування сполук Cu₄P₂S₆ та Cu₄P₂Se₆, нами

для дослідження як квазібінарні були вибрані розрізи CuInS₂ – “P₂S₄” та CuInSe₂ – “P₂Se₄”.

Для синтезу зразків досліджуваних систем використовували елементарні компоненти: індій In-000, фосфор В5, мідь В2 та додатково очищену сірку В3. Синтез сплавів вказаних системи проводили в два етапи. На першому – одержували сполуки CuInS₂ та CuInSe₂. На другому – здійснювали спікання мілко дисперсних порошоків CuInS₂ та CuInSe₂ з фосфором, сіркою та селеном. Синтез проводили в вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах діаметром 8 мм та довжиною 50 мм. Зразки сплавів одержували однотемпературним методом з обігрівом ампули по всій її довжині, в печі шахтного типу. З метою забезпечення повної взаємодії вихідних компонентів верхній кінець ампули нагрівався на 50 К вище, ніж нижчий, де знаходилася вихідна шихта. Синтез здійснювали на протязі 16 діб при максимальній температурі 1000±5 К для сірчаної і 900±5 К – селенової систем. В подальшому проводили охолодження зразків зі швидкістю 60 К/добу до температур 770 К та 670 К відповідно для систем з сіркою та селеном. При цих температурах проводили відпал сплавів на протязі 720 годин. Відпалені зразки гартували у воді з льодом.

В системі CuInS₂ – “P₂S₄” одержані однорідні сплави, колір яких змінювався від темно-коричневого до жовтого в залежності від концентрації CuInS₂. Зразки системи CuInSe₂ – “P₂Se₄” представляли собою однорідну спечену масу темно-сірого кольору.

Одержані зразки досліджували методами рентгенівського фазового (РФА) та диференціального термічного (ДТА) аналізів. Дифрактограми записували на дифрактометрі

ДРОН – 3М(Cu K α -випр.), термограми одержували на термографі НТР -64 М з хромель-алюмелевою термопарою.

На основі одержаних результатів ДТА та РФА побудована діаграма стану псевдобінарної системи CuInS₂ - "P₂S₄" (рис.1).

З рисунка видно, що тетрарна сполука CuInP₂S₆ утворюється по синтетичній реакції з двох рідин L₁ та L₂ при температурі 1088±5 К. З сполукою CuInS₂ вона утворює евтектику при ~75 мол.% CuInS₂. Температура евтектичної горизонталі - 1058±5 К.

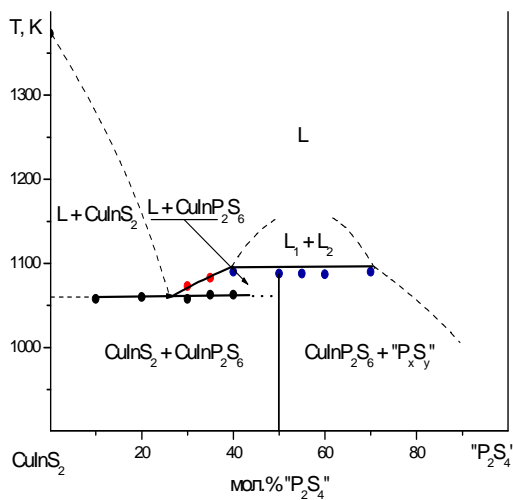


Рис.1 Т-х діаграма системи CuInS₂ - "P₂S₄"

Діаграму стану можна розбити на такі поля: I – область існування рідини L, II – співіснування рідини L та кристалів CuInS₂, III – двохфазна область закристалізованих CuInS₂ та CuInP₂S₆, IV – співіснування рідини L + кристали CuInP₂S₆, V – двохфазна область CuInP₂S₆ + "P_xS_y", VI – співіснування рідин L₁ та L₂. Досліджуваний розріз є квазібінарним на ділянці до 50 мол.% CuInS₂.

Діаграма стану системи CuInSe₂ - "P₂Se₄" зображена на рис.2.

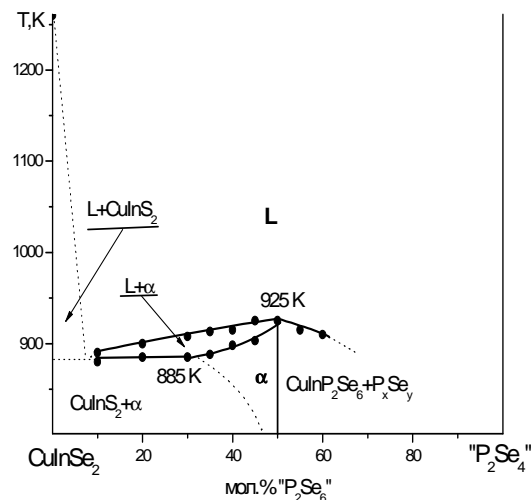


Рис.2. Т-х діаграма системи CuInSe₂ - "P₂Se₄"

В системі при 50 мол.% CuInSe₂ утворюється тетрарна сполука CuInP₂Se₆, яка плавиться конгруентно з положим максимумом при температурі 925±5 К. Область гомогенності CuInP₂Se₆ при евтектичній температурі складає ~15 мол.%. Евтектика між CuInP₂Se₆ та CuInSe₂ має координати ~92 мол.% CuInSe₂, T_{евт.}=885±5 К. Діаграму фазових рівноваг можна розділити на наступні поля:

I – L – рідина;

II – L+α – рідина + кристали твердого розчину на основі CuInP₂Se₆;

III – α – область гомогенності CuInP₂Se₆;

IV – двохфазна область закристалізованих CuInSe₂ та α;

V – область співіснування рідини L та кристалів CuInSe₂;

VI – двохфазна область CuInP₂Se₆ + "P_xSe_y".

В результаті проведеного рентгенофазового дослідження сплавів системи CuInS(Se)₂- "P₂S(Se)₄" ідентифіковано сполуки CuInS₂, CuInSe₂, CuInP₂S₆ та CuInP₂Se₆. Параметри решіток тернарних та тетрарних сполук температури їх утворення та питома вага приведені в таблиці 1.

Таблиця 1.
Кристалохімічні та деякі фізико-хімічні параметри сполук в системах $\text{CuInS}(\text{Se})_2$ - " $\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_4$ "

Параметр		Сполука			
		CuInS_2	CuInSe_2	CuInP_2S_6	$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$
Просторова група		I 42d	I 42d	Cc	P31c
Параметри решітки	a, (Å)	5,519	5,763	6,956	6,395
	b, (Å)			10,564	
	c, (Å)	11,128	11,598	13,623	13,340
	β , град			107,101	
Температура утворення, К		1350, (конг.)	1260, (конг.)	1088 (с)	925 (конг.)
Густина, 10^3 кг/м^3	Розрах.	4,94	5,67	3,43	5,02
	Експер.	4,92	5,63	3,40	5,01

Література

1. A. Simon, J.Ravez, V. Maisonneuve, C.Payen, and V.B. Cajipe.// Chemical Mater.1994, v.6, №9, p.1575.
2. Z.Ouli, A.Lebanc, P.Colombet. Crystal structure of a new lamellar compound: $\text{Ag}_{1/2}\text{In}_{1/2}\text{PS}_3$.// J. of solid state chem. -1987.-V.66.-p.86-94.
3. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV): $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}[\text{P}_2\text{S}_6]$, ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}$, Ag , $\text{M}^{\text{III}}=\text{Cr, Al, Ga, In}$). // J. of Alloys and Comp.-1992.-V. 186.-P.111-133.
4. Воронин Б.М., Приходько Г.П., Кириллов С.А. Слоистые соединения в системах металл-фосфор-халькоген. Киев: Наукова думка, 1992. 256 с.
5. Галаговец И.В., Поторий М.В., Переш Е.Ю., Кополовец А.В. Физико-химическое исследование системы $\text{Sb}_2(\text{Bi, Ga, In})_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ и $\text{Cu}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$.// Тез.докл. VII Всесоюзн. Сов. по физ.-хим. анализу. – Фрунзе, 1988.- С.463.

INVESTIGATION OF THE PHYSICAL-CHEMICAL INTERACTION IN THE CuInS_2 – " P_2S_4 " AND CuInSe_2 – " P_2Se_4 " SYSTEMS

I.P.Prits, S.F.Motrya, M.V.Potorii, V.V.Tovt

In order to determine melting character of the CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ quaternary compounds and investigate physical-chemical interaction, the phase equilibria in the CuInS_2 – " P_2S_4 " and CuInSe_2 – " P_2Se_4 " systems have been established using differential thermal analysis and X-ray powder diffraction. Quaternary thiohypodiphosphate CuInP_2S_6 is formed by syntactic reaction from two liquids L_1+L_2 at the temperature -1088 ± 5 K. The eutectic composition (75 mol.% CuInS_2) exist in the CuInS_2 – " P_2S_4 " system, temperature of eutectic line - 1058 ± 5 K. Compound $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ melts congruently at the 925 ± 5 K and forms eutectic with ~92 mol. % CuInSe_2 . The concentration limits of the $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ homogeneity region at the eutectic temperature (885 ± 5 K) are from 65 mol. % . to 50 mol. % . CuInSe_2 .