УДК 546.682'56'23'22'18+548.52+543

СИНТЕЗ, ВИРОЩУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНОГО СКЛАДУ КРИСТАЛІВ-СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ СИСТЕМИ $CuInP_2S_6$-$CuInP_2Se_6$

[1]Балог Й.С., [2]Мотря С.Ф., [2]Пріц І.П., [1]Рущак М.М., [2]Корда Н.Ф., [2]Кривський В.О.

[1]Ужгородський національний університет
[2]НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

В останній час все ширше проводяться дослідження багатокомпонентних речовин, зокрема гексатіо(селено)гіподифосфатів типу $M^IM^{III}P_2S_6(Se_6)$, де M^I=Ag, Cu; M^{III}=In, Al, Cr, V, оскільки в них виявлені цікаві сегнетоелектричні властивості. Зокрема в $CuInP_2S_6$ встановлено фазовий перехід першого роду типу "порядок-безпорядок" із параелектричної фази C2/c в сегнетоелектричну Cc при T_c≅315 К [1]. В кристалах $CuInP_2Se_6$ виявлено два фазових переходи: при Tc_1≤235К існує сегнетоелектрична фаза з симетрією P31c, а при Tc_2≥249К – параелектрична фаза з симетрією $P\bar{3}1c$ [2]. Структура проміжкової фази між Tc_1 і Tc_2 не встановлена. Сполука $CuInP_2S_6$ побудована на основі кубічної щільної упаковки і кристалізується в просторовій групі Cc (з параметрами елементарної комірки *a*=6,095; *b*=10,564; *c*=13,623Å; β=107,10˚ [3]), а $CuInP_2Se_6$ кристалізується в тригональній сингонії, просторова група $P\bar{3}1C$ (з параметрами елементарної комірки *a*=6,392; *c*=13,338Å [1]). В роботі [4] авторами вивчено характер взаємодії в системі $CuInP_2S_6$-$CuInP_2Se_6$, побудовано її діаграму стану, встановлено, що на основі $CuInP_2Se_6$ утворюються тверді розчини з ромбоедричною структурою, а на основі $CuInP_2S_6$ з моноклінною структурою.

Метою даного дослідження є вибір методів одержання, розробка оптимальних технологічних умов вирощування шаруватих кристалів сполук $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та твердих розчинів на їх основі, визначення основного складу кристалів за допомогою кількісного аналізу.

Вибір методів одержання та підбір оптимальних технологічних режимів синтезу і вирощування кристалів $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ здійснювали на основі діаграми стану системи $CuInP_2S_6$-$CuInP_2Se_6$ [4].

Експериментальна частина

В якості елементарних вихідних речовин для синтезу In_2S_3, In_2Se_3, $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$, та $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ використовували індій "В4", фосфор "В4", мідь "В2", селен "В3" і сірку "В3", яка ще додатково очищалася вакуумною дистиляцією. Для одержання власне $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ і твердих розчинів $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ індій необхідно вводити у вигляді In_2S_3 та In_2Se_3, що запобігає утворенню побічних продуктів $In_4(P_2S_6)_3$, $In_4(P_2Se_6)_3$, які є досить термодинамічно стійкими [5].

In_2S_3 та In_2Se_3 синтезували з використанням методу хімічних транспортних реакцій (ХТР) з малими добавками йоду (2-3 мг/см^3 в якості мінералізуючої добавки), що давало можливість проводити синтез при відносно низьких температурах ("гарячої зони" ≈ 1050 К, а "холодної зони" ≈ 1000 К). Вибір такого методу синтезу In_2S_3 та In_2Se_3 обумовлюється тим, що сульфіди та селенід індію мають високі температури топлення (зокрема In_2S_3 $T_{топл.}$ ≅ 1360 К), що приводить до створення в синтезних ампулах високих тисків і можливого їх вибухового руйнування та знищення продукту. Зразки четверних сполук $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та проміжкових складів системи $CuInP_2S_6$-$CuInP_2Se_6$ одержували, виходячи з In_2S_3 та In_2Se_3 та елементарних Cu, P, S, Se, а також добавками синтезованого нами CuI, який

використовувався в якості транспортного агента (концентрація йоду була в межах 4-5 мг/см^3 внутрішнього об'єму ампули). Синтез проводили у вакуумованих до 0,13 Па кварцевих ампулах (Ø 22-25мм, *l*=120-160мм) в горизонтальних печах із зворотнім градієнтом. Процес нагрівання кінця ампули, де знаходиться вихідна шихта до 670 К проводили дуже повільно (за умови, що протилежний завжди був нагрітий на 370 К вище, щоб не допустити розгону та сублімації продуктів реакції шихти). За цих умов (до 670 К) проходять екзотермічні реакції між фосфором та халькогеном. На цій же стадії в реакцію частково вступає і метал, утворюючи халькогеніди. Цим власне, і викликана довга тривалість цієї стадії (72 год), щоб запобігти розгерметизації ампули. Слід відмітити, що швидкість хімічної реакції зростає при збільшенні дисперсності компонентів.

Утворення фосфорхалькогенідів металів проходить при більш високих температурах в результаті реакції взаємодії між твердою металвміщуючою фазою і фосфор-халькогеном та іншими халькоген-вміщуючими компонентами, що переходять в рідкий та газоподібний стан. Далі температуру підвищували до 870 К на протязі 12 годин, при якій витримка складала 24 години. Після витримки температуру піднімали через кожну годину на 220 К до 920 К. При максимальній температурі ($T_{макс.}$ = 920 К) взірці гомогенізували довготривалий час. Процес синтезу з врахуванням всіх стадій проводили 15 діб. За умови синтезу $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$ з елементарних компонентів реакції проходять, очевидно, за схемами:

$$Cu + 5In + 8P + 24S \xrightarrow{920K} CuInP_2S_6 + In_4(P_2S_6)_3; \text{ (I)}$$

$$Cu + 5In + 8P + 24Se \xrightarrow{900K} CuInP_2Se_6 + In_4(P_2Se_6)_3; \text{ (II)}$$

Провівши ідентифікацію РФА одержаних взірців $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$ за реакціями (I, II) на дифрактограмах чітко спостерігалися лінії основних сполук, а також лінії домішкових речовин $In_4(P_2S_6)_3$ та $In_4(P_2Se_6)_3$.

Використавши схему синтезу, де вихідними компонентами слугували In_2S_3 та In_2Se_3, можна вважати, що реакції синтезу проходили за такими основними схемами (хоча не слід виключати можливість проходження інших реакцій в ампулах):

$$In_2S_3 + 2Cu + 9S + 4P \xrightarrow{970K} 2CuInP_2S_6; \text{ (III)}$$

$$In_2S_3 + 2Cu + 9Se + 4P \xrightarrow{900K} 2CuInP_2Se_6; \text{ (IV)}$$

РФА продуктів синтезу за реакціями (III, IV) практично не виявив домішкових ліній на дифрактограмах, окрім ліній основних сполук $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$.

Вирощування монокристалів $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ проводили з газової фази, методом ХТР у декілька стадій. Перша стадія полягає в очистці "холодної зони" (зони кристалізації) ростової ампули від можливих залишків полікристалічного продукту, шляхом створення зворотного градієнту температури протягом доби (1150К в зоні кристалізації та 670К в кінці ампули, де знаходиться синтезована шихта).

На другій стадії температуру в зоні, де знаходилась шихта, повільно підвищували, а в "холодній зоні" понижували до створення оптимального градієнта, необхідного для здійснення процесу селективного зародження невеликої кількості активних центрів на стінках ампули в зоні кристалізації. Створення оптимальних пересичень в ростових ампулах досягалося за рахунок зміни температур в зоні випаровування та кристалізації, величини температурного градієнту, довжини та діаметру ампул, концентрації носія і т.д. У всіх випадках транспорт вказаних фосфорхалькогенідів направлений від більш "гарячої" до більш "холодної" ділянки ампули, що вказує на ендотермічний характер процесу.

Механізм перебігу таких реакцій можна умовно представити наступним чином:

$$2CuInP_2S_6 + 4I_2 \rightarrow 2CuI + 2InI_3 + 2"P_2S_5" + "S_2" \text{ (V)}$$

$$2CuInP_2Se_6 + 4I_2 \rightarrow 2CuI + 2InI_3 + 2"P_2Se_5" + 2Se \text{ (VI)}$$

$$2CuInP_2S_6 + 2CuInP_2Se_6 + 8I_2 \rightarrow 4CuI + 4InI_3 + 2"P_2S_5" + 2"P_2Se_5" + S_2 + 2Se \text{ (VII)}$$

(запис молекул у лапках слід розуміти лише як формальний, оскільки склад їх невідомий).

Завершальна стадія процесу вирощування монокристалів полягає у

відгонці газової фази із зони кристалізації шляхом повільного пониження температури "гарячої зони" з швидкістю 20 К/год до 400 К, витримкою при цій температурі протягом години та подальшим охолодженням обох зон з такою ж швидкістю до кімнатної температури.

Основні результати по вирощуванню кристалів $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та твердих розчинів на їх основі приведені в табл.1.

Кристали $CuInP_2S_6$ одержували у вигляді тоненьких пластинок жовто-салатового кольору, відповідно $CuInP_2Se_6$ – пластинки темно-червоного кольору. Колір кристалів твердих розчинів $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$, з боку $CuInP_2S_6$, змінювався від жовто-салатового до червоного, а на основі $CuInP_2Se_6$ – від червоного до темно-червоного. Одержані кристали ідентифікувалися рентгенофазовим та хімічним аналізами. Результати розрахунку параметрів елементарних комірок індивідуальних сполук і твердих розчинів добре корелюють з літературними даними [1, 3] та даними для полікристалічних взірців $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ [4].

Значний інтерес викликає одержання монокристалів $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$ методом направленої кристалізації розплаву, що забезпечує виготовлення зразків з достатньо великими розмірами для можливості дослідження анізотропії властивостей. Потрібно відмітити, що оптичні характеристики одержаних вперше в роботі [5] кристалів $CuInP_2S_6$ змінювалися по довжині "булі".

Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системах $CuInS_2$ – "P_2S_4" та $CuInSe_2$ – "P_2Se_4" дозволили підібрати оптимальні умови вирощування монокристалів $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$ методом Бріджмена.

Синтез вихідного матеріалу здійснювали двохтемпературним методом із елементарних компонентів Cu, P, S, Se та InS_3, In_2Se_3 високої чистоти, взятих в стехіометричних кількостях, безпосередньо в ростових кварцових ампулах, вакуумованих до 0,013 Па. Ампула мала циліндричний "носик" довжиною 20 мм і внутрішнім діаметром 3 мм, необхідний для формування монокристалічної затравки на початковій стадії процесу.

Процес росту здійснювали у вертикальних двозонних печах. Температура зон регулювалася автоматично з допомогою приладів РИФ-101. Основні технологічні параметри ростового процесу приведені в таблиці 2.

В результаті були одержані монолітні «булі» $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$ діаметром 14 мм і довжиною 20-25 мм (циліндрична частина) з добре розвиненою спайністю, що дозволяє отримувати взірці різних розмірів (рис 1).

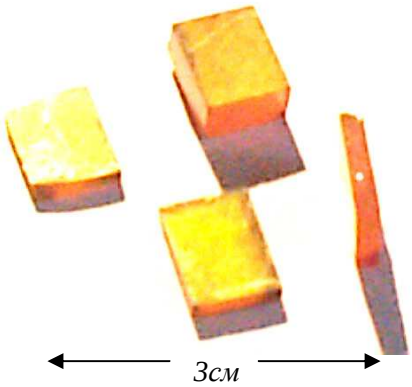

Рис.1. Зразки, одержані із монокристалу $CuInP_2S_6$.

Хімічний аналіз одержаних кристалів (методом ХТР) $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ контролювали кількісним аналізом складових елементів. Хімічний розклад проб проводили в мінеральних кислотах (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$), їх сумішах або з додаванням брому в залежності від природи сполуки та умов подальшого визначення.

Купрум визначали йодометричним методом на основі реакції взаємодії йону купруму (II) з надлишком йодиду калію і титрування йоду, що виділився, тіосульфатом [7]. Вміст купруму визначали також фотометруванням його синього амоніачного комплексу при довжині хвилі 578 нм у водному розчині з pH 10 [8] і контролювали за допомогою розробленого нами екстракційно-фотометричного методу [9].

Індій визначали комплексонометричним титруванням з допомогою індикатору 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (ПАН) [10, 11]. У першому варіанті визначали сумарну

кількість купруму та індію прямим титруванням ЕДТА в присутності тартрат-іонів та індикатору ПАН, у другому додавали тіосечовину для маскування купруму. Для визначення індію у мікронаважках використовували екстракційно-фотометричний метод за допомогою азобарвника ММАМ [12].

Фосфор визначали комплексонометрично [13] з допомогою солі бісмуту (III) та індикатору ксиленолового оранжевого, а також фотометрично у вигляді фосфорованадієвомолібденової гетерополікислоти [8].

Вміст сульфуру визначали прямим титруванням сульфат-іонів хлоридом барію при pH 1,7-2,0 у водно-ацетоновому середовищі в присутності металохромного індикатору нітхромазо [14].

Селен визначали фотометрично у вигляді жовтого комплексу селену (IV) і 3,3'-диамінобензидину у солянокислому розчині [11].

Таблиця 1.

Умови вирощування шаруватих монокристалів фосфорхалькогенідів та твердих розчинів на їх основі методом ХТР

Склад	Транспортуючий агент, мг/см^3	Температура зон, К		ΔТ,К	τ, год	Розміри кристалів, мм
		Випаровування	Кристалізації			
$CuInP_2S_6$	I_2, 4-5	900	870	30	400	10x8x0.1
	CuI, 4-5	910	880	30	400	6x6x0.1
$CuInP_2S_{5,7}Se_{0,3}$	I_2, 4-5	880	850	30	≈400	8x6x0.1
	CuI, 4-5	890	860	30	≈400	6x4x0.1
$CuInP_2S_{5,1}Se_{0,9}$	I_2, 4-5	880	850	30	≈400	6x5x0.1
	CuI, 4-5	870	850	20	≈400	5x4x0.1
$CuInP_2S_3Se_3$	I_2, 4-5	880	850	30	≈400	6x5x0.1
	CuI, 4-5	870	850	20	≈400	5x6x0.1
$CuInP_2S_{1,8}Se_{4,2}$	I_2, 4-5	880	850	30	≈400	8x6x0.1
	CuI, 4-5	860	840	20	≈400	6x5x0.1
$CuInP_2Se_6$	I_2, 4-5	850	810	20	≈400	10x5x0.1
	CuI, 4-5	850	820	30	≈400	8x6x0.1

Таблиця 2.

Параметри процесу росту монокристалів $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$ методом направленої кристалізації розплаву

Сполука	Температура, К		Градієнт, К/мм	Швидкість переміщення фронту кристалізації, мм/добу	Швидкість охолодження одержаної "булі", К/добу
	розплаву	відпалу			
$CuInP_2S_6$	1130	870	3	2,5	200
$CuInP_2Se_6$	975	650	2,5	2,5	200

Таблиця 3.

Результати хімічного аналізу шаруватих монокристалів $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$

Заданий склад	Розраховано, мас. %					Знайдено, мас. %				
	Cu	In	P	S	Se	Cu	In	P	S	Se
$CuInP_2S_6$	14,6	26,5	14,3	44,4	-	14,6	26,4	14,2	44,5	-
$CuInPS_{5,7}Se_{0,3}$	14,3	25,6	13,86	40,9	5,3	14,7	24,8	13,7	41,2	5,1
$CuInP_2S_{5,1}$ $Se_{0,9}$	13,38	24,17	13,04	34,43	14,96	13,4	24,0	13,2	34,7	14,2
$CuInP_2S_3$ Se_3	11,08	20,03	10,8	16,77	41,32	11,5	19,44	10,9	17,0	41,11
$CuInS_{1,8}$ $Se_{4,2}$	10,09	18,24	9,84	9,16	52.67	10,2	18,1	9,8	9,17	52,5
$CuInP_2$ Se_6	8,9	16,08	8,67	-	66,35	8,86	16,07	8,59	-	66,21

Хімічний аналіз кристалів вирощених з газової фази $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ показав, що їх склад суттєво не відрізняється від складів вихідної шихти, хоча спостерігається незначне відхилення валового складу одержаних кристалів відносно купруму і селену (табл.3).

Висновки

Розроблені умови синтезу та оптимальні режими вирощування з газової фази (метод ХТР, метод Бріджмена) шаруватих сегнетонапівпровідникових кристалів $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$. Проведено ідентифікацію одержаних кристалів за допомогою РФА та хімічного аналізу.

Література

1. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molonie P. Room-temperature crystal structure of the layered phase $CuInP_2S_6$et al. // J. Alloys Comp. –1995. –V. 218. –P. 157-164.
2. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B. et al. // J. Alloys Comp. –1999. –V. 283. –P. 122-127.
3. Pefeif RR., Kniep R. Quaternery selenodiphosphates (IV): $M^IM^{III}[P_2Se_6]$, (M^I=Cu, Ag, M^{III}=In, Al, Ga, Cr) // J. of Alloys Comp. –1992. –V. 186. –P. 111-133.
4. С.Ф.Мотря, И.П.Приц, Ю.В.Воршилов, М.В.Поторий, Й.С.Балог, В.В.Товт. Физико-химическое взаимодействие в системе $CuInP_2S_6$-$CuInP_2Se_6$ // Журн. неорган. химии. –2004. –Т. 49. –№3. –С. 533-536.
5. Приц И.П., Майор М.М., Молнар А.А., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Корда Н.Ф. Получение монокристаллов гексатиогиподифосфата $CuInP_2S_6$ методами ХТР и направленной кристаллизации из расплава и их сегнетоэлектричесие свойства // Мат. Харьковской научной ассамблеи 8-й Международный симпозиум “Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы”. – Харьков, 2002. –С. 103-106.
6. Воронин Б.М., Приходько Г.П., Кириллов С.А. Слоистые соединения в системах металл-фосфор-халькоген. –Киев: Наук. думка, 1992. –256 с.
7. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. –М.: Наука, 1990. –279 с. (Аналитическая химия элементов).
8. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. –М.: Мир, 1971. –502 с.
9. Рущак М.М., Балог Й.С. Дослідження та аналітичне значення редокс-реакції у системі Купрум-ціаніновий барвник // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія. –2004. –N 11. –С. 28-31.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. –М.: Химия, 1970. –360 с.
11. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. –М.: Химия, 1978. –432 с.
12. Балог И.С., Киш П.П., Багреев В.Г., Погойда И.И. // Журн. аналит. химии. –1990. –45. –№ 2. –С. 289-295.
13. Анализ полупроводниковых сплавов / Под ред. В.А.Оболончика. –М.: Металлургия, 1975. –240 с.
14. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. –М.: Наука, 1975. –272 с.

SYNTHESIS, GROWTH AND DETERMINATION OF MAIN COMPOSITION OF FERROELECTRIC CRYSTALS IN $CuInP_2S_6$-$CuInP_2Se_6$ SYSTEM

Balogh I.S., Motrja S.F., Prits I.P., Rushchak M.M., Korda N.F., Krivsky V.O.

Optimal conditions of synthesis and growth of ferroelectric crystals of $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ and $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ solid solutions have been elaborated using chemical transport reactions and Bridgeman methods. Determination of main composition of received single crystals $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ and $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ has been carried on by quantitative analyses of constituent elements. The results of chemical analyses of these crystals showed that their composition does not differ essentially from the composition of the starting mixture although small deviation of amounts of Copper and Selenium in received crystals has been observed.