

УДК 546.541.12.017

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ $ZnS-P_2S_5$

Товт В.В., Поторій М.В., Лукач П.М., Стефанович В.О.

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

Пошук нових напівпровідникових матеріалів є найактуальнішим завданням хімії напівпровідників. Стрімкий розвиток сучасної електроніки завдячує в першу чергу досягненням хіміків і технологів у створенні необхідних матеріалів. Однак, можливості елементарних та бінарних напівпровідників майже вичерпані, тому в останні роки все більшу увагу дослідників привертають більш складні матеріали, зокрема, халькогеніди, які володіють комплексом корисних властивостей і знаходять практичне застосування в якості робочих елементів у пристроях функціональної електроніки. Вони мають ряд переваг у порівнянні з оксидними матеріалами, які поки домінують. Однак оксидні напівпровідники мають обмежений діапазон прозорості в ІЧ-діапазоні, що є їх головним недоліком. Відтак, велика кількість халькогенідів володіє необхідним “вікном” прозорості. Дещо стримує практичне використання халькогенідів більш складна технологія синтезу та вирощування монокристалів у порівнянні з оксидами. Тому великого значення набуває дослідження діаграм фазових рівноваг, знання яких дозволяє вибирати науковообґрунтовані технологічні режими з метою вирощування якісних монокристалів з високою відтворюваністю результатів.

Серед великої кількості халькогенідів особливу увагу дослідників привертають халькогенфосфати. Величезна кількість публікацій по дослідженню одного тільки тіогіподифосфату олова красномовно свідчить про актуальність даної проблематики.

У системах метал-фосфор-халькоген найкраще досліджені халькогіподифосфати $Me_2P_2Chal_6$, для яких характерним елементом структури є аніон $[P_2Chal_6]^{4-}$ та октаед-

рична координація атома металу або як у $Sn_2P_2S_6$ та його аналогів восьмиатомна. В той же час ідентифіковано велику кількість ортофосфатів з тетраедричною координацією атомів фосфору та металу. Однак, детальні дослідження проведені тільки для деяких з них [1].

Дана робота є продовженням систематичних досліджень фізико-хімічної взаємодії в системах $Me-P-S(Se)$, що проводяться на кафедрі неорганічної хімії УжНУ. Раніше система $Zn-P-S$ нами досліджувалась по розрізу $ZnS-P_2S_4$. Показано утворення по перитектичній реакції при 929 К тіогіподифосфату $Zn_2P_2S_6$. Сполука кристалізується в структурному типі $Fe_2P_2S_6$, просторова група $C2/m$, $a=5.98(3)$, $b=10.23(5)$, $c=6.721(5)$ Å, $\gamma=107.1(1)^\circ$ [2].

Літературні відомості по дослідженню взаємодії в системі $ZnS-P_2S_5$ вкрай обмежені. Вперше про отримання ортогіофосфату цинку повідомляють Соклаков і Нечаєва [3]. На їх думку структура $Zn_3P_2S_8$ кубічна з параметром $a=12.95(7)$ Å. Автори роботи [4] проіндексували рентгенограму $Zn_3P_2S_8$ в тетрагональній сингонії з параметрами $a=7.828$, $c=9.050$ Å. Звертає на себе увагу занадто велика похибка визначення параметру ґратки у роботі [3].

Відсутність детальних досліджень характеру утворення $Zn_3P_2S_8$, обмеженість структурних даних стимулювало наш інтерес до вивчення даної системи. Взаємодію по розрізу $ZnS-P_2S_5$ вивчали в діапазоні концентрацій 0-50% P_2S_5 . Всього було синтезовано 8 ступів. Для одержання зразків системи використовували елементарні компоненти особливої чистоти. Синтез здійснювали двотемпературним методом, з додаванням до шихти незначних кількостей йоду (2мг/см^3 вільного об'єму

ампули), який вносили у вигляді CdJ_2 . Дво-температурний метод синтезу добре зарекомендував себе при одержанні стопів в системах $Me-P-X$ [5], тому що він дозволяє зменшити імовірність розгерметизації ампул із-за високої пружності парів фосфору і халькогену.

Даний метод синтезу полягає в повільному нагріванні ампул з шихтою з тривалими витримками при критичних температурах компонентів. При цьому кінці ампул нагріваються з температурним градієнтом, що дозволяє продуктам взаємодії конденсуватися у «холодній» частині ампули. Одержання стопів здійснювали в двохзонній печі опору, температуру в якій контролювали ХА-термопарою з точністю ± 5 К, у слідуєчому режимі : нагрів до 470 К зі швидкістю 50 К/год., витримка 24 год. , подальший нагрів до 670 К, витримка 24 год. і, нарешті, підйом температури до 770 К, витримка 240 год. Градієнт температури між «холодною» та «гарячою» зонами підтримували на всіх етапах нагрівання 40-50 К. Після синтезу градієнт змінювали на

обернений і охолоджували стопи зі швидкістю 50 К/год. до 670 К, далі в режимі вимкнутої печі. З метою отримання гомогенних та рівноважних фаз після синтезу зразки піддавали відпалу при температурі 670 К. Йод відганяли у вільний кінець ампули. Взірці системи $ZnS-P_2S_5$ являли собою щільні злитки сірого кольору, при вмісті P_2S_5 більше 25 мол.% спостерігалася наявність слюдоподібної фази ($Zn_2P_2S_6$).

Стопи досліджуваних систем вивчалися диференціально-термічним (самописець ПДА-4А, Al_2O_3 -еталон) та рентгенофазовим (ДРОН-3, $CuK\alpha$, Ni -фільтр) методами аналізу.

За результатами аналізу побудовано фазову діаграму квазібінарної системи $ZnS-P_2S_5$, яка представлена на рис.1. Як видно з даного рисунку діаграма стану характеризується дистектичним типом взаємодії, при 846 ± 5 К утворюється ортотіофосфат цинку $Zn_3P_2S_8$. Сполука топиться з відкритим максимумом, однак дуже пологим, що може означати її сильну дисоціацію в

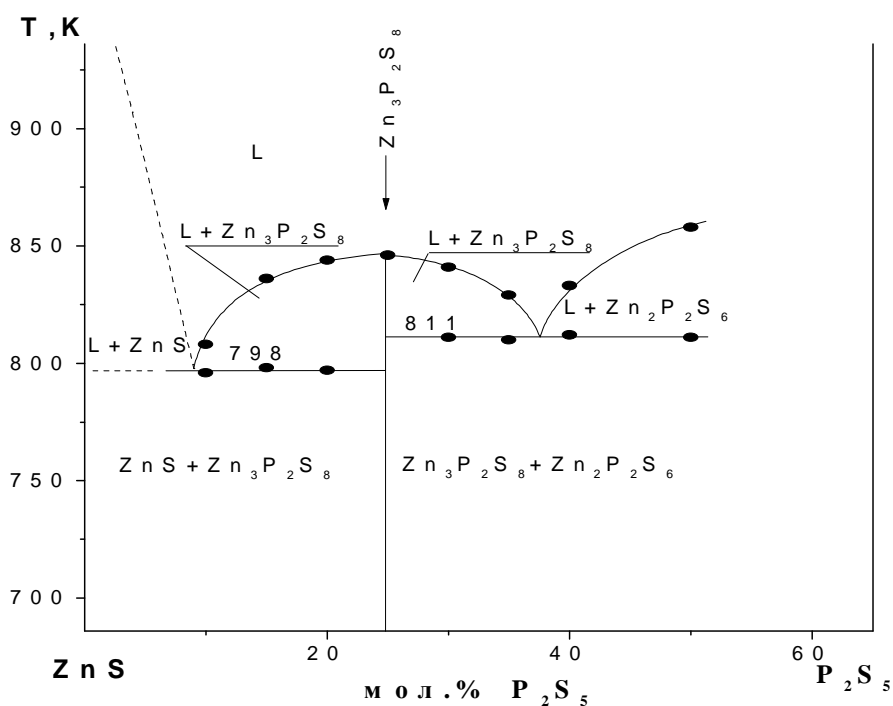


Рис. 1. Діаграма стану системи $ZnS-P_2S_5$.

рідкому стані. При 798 ± 5 К і 9 мол.% P_2S_5 ортотіофосфат цинку утворює з сульфідом цинку евтектику. З іншого боку $Zn_3P_2S_8$ утворює евтектику з гексатіогіподифосфатом цинку $Zn_2P_2S_6$ з координатами 38 мол.% P_2S_5 – 811 ± 5 К. Области твердих розчинів на основі компонентів системи є незначними, тому що параметри ґратки фаз майже не змінюються при зміні складу. На основі діаграми стану системи ZnS - P_2S_5 було підібрано температурні режими і зроблено спробу вирощування монокристалів сполуки $Zn_3P_2S_8$ методом хімічних транспортних реакцій. В якості транспортера використовували елементарний йод у кількості 3-5 мг/см³. В результаті були одержані оптично прозорі монокристали (рис.2) ортотіофосфату цинку світло-жовтого кольору з добре розвиненими гранями тетра-едричного габітусу. Розміри окремих кристалів досягають 3 мм в перерізі.

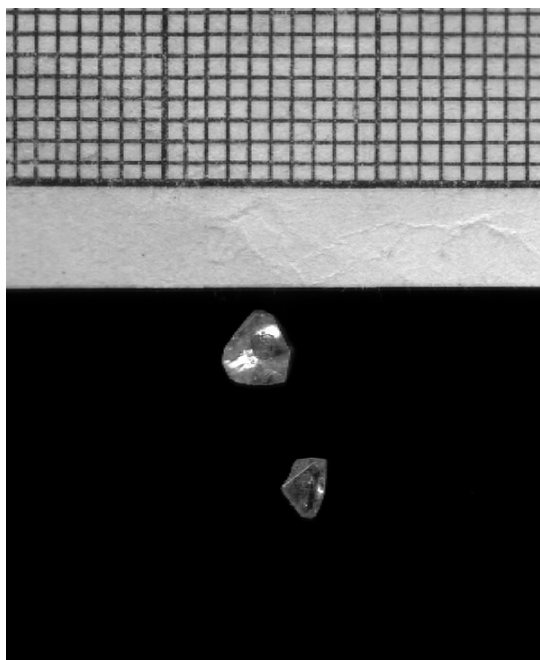


Рис.2. Монокристали $Zn_3P_2S_8$.

Рентгеноструктурні дослідження сполуки $Zn_3P_2S_8$ показали, що дифрактограма добре індексується в тетрагональній системі з параметрами $a=7.82469(6)$, $c=9.05025(10)$ Å, що є близькими до параметрів в роботі [4]. Спроби індексування в

кубічній сингонії не призвели до прийнятних результатів.

На монокристалах $Zn_3P_2S_8$ проведені дослідження деяких електрофізичних властивостей. Для вимірювань використовували орієнтовані зразки товщиною $d=0.5$ мм, на які наносили срібні контакти. Дослідження температурних залежностей діелектричної проникності $\epsilon(T)$ і тангенсу діелектричних втрат $\text{tg}(\delta)$ проводились на мості змінного струму Е7-12 на частоті 1 МГц в динамічному режимі в температурному інтервалі 80-400 К. Температура вимірювалась диференціальною мідь-константановою термопарою з точністю ± 0.05 К. Проведено вимірювання означених властивостей при різних значеннях гідростатичного тиску: 10 МПа та 375 МПа.

На рис. 3 приведена залежність діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат від температури.

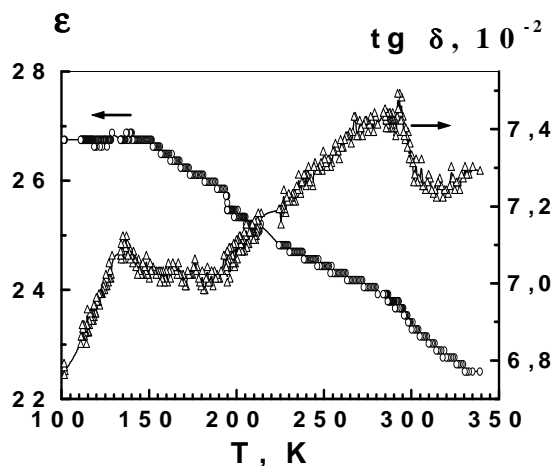


Рис. 3. Температурні залежності діелектричних властивостей кристалу $Zn_3P_2S_8$ в режимі охолодження.

Особливістю поведінки діелектричних властивостей є зменшення значення величини ϵ при підвищенні температури, тоді як діелектричні втрати навпаки зростають. Спостерігаються дві широкі температурні області аномальної їх поведінки. Перша спостерігається в інтервалі температур 120-200 К у вигляді перегину на $\epsilon(T)$, якому відповідає розмитий максимум $\text{tg}(\delta)$

при 140 К. „Високотемпературна” аномалія на залежностях $\epsilon(T)$ та $\text{tg}(\delta)$ спостерігається в інтервалі температур 250-320 К та має подібну поведінку до „низькотемпературної” з максимумом $\text{tg}(\delta)$ при 280 К. Ширина аномальних областей на $\epsilon(T)$ та $\text{tg}(\delta)$ і малі значення ϵ_{max} , очевидно, обумовлені релаксацийними процесами. Можливим механізмом даних ефектів може бути явище, пов'язане з релаксацією дефектів двох видів, характеристичні енергії яких близькі до 140 К та 280 К. Під дією гідростатичного тиску значення величини ϵ зростає приблизно на 2.5% при зміні тиску на 100 МПа у всьому досліджуваному температурному інтервалі (рис. 4а), що, очевидно, пов'язано з великою анізотропією аксіальних стисливостей кристалу. Із експериментальних залежностей $\epsilon(T)$ та $\text{tg}(\delta)$ під дією гідростатичного тиску для кристалів $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ (рис.4а,б), коефіцієнти баричного зсуву температурно-

го положення „низькотемпературної” $dT_1/dp=10.7$ К/МПа та „високотемпературної” $dT_2/dp=8$ К/МПа аномалій.

На рис.5 приведені спектр комбінаційного розсіювання кристалу $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$. В діапазоні коливних частот 540-630 cm^{-1} спостерігаються валентні коливання найкоротших зв'язків P-S. Велика кількість смуг в низькочастотній області (в районі 100 cm^{-1}) відповідають коливанням зв'язків Zn-S, а також деформаційним коливанням S-P-S зв'язків. Смуги високої інтенсивності в середній частині спектру можна ідентифікувати як „дихаючі” коливання, які спричинені особливостями кристалічної структури $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$. Для точної ідентифікації мод необхідні спектроскопічні дослідження кристалу $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ в поляризованому світлі, про результат яких буде повідомлено в окремій роботі.

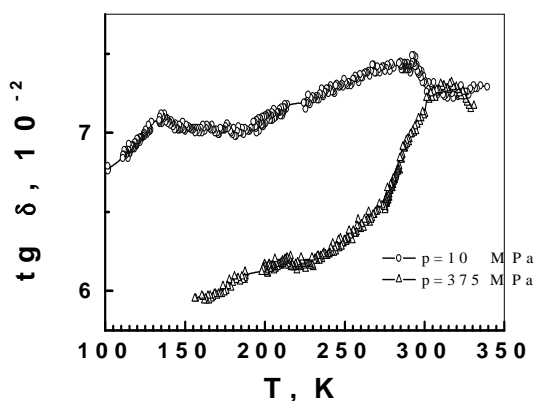
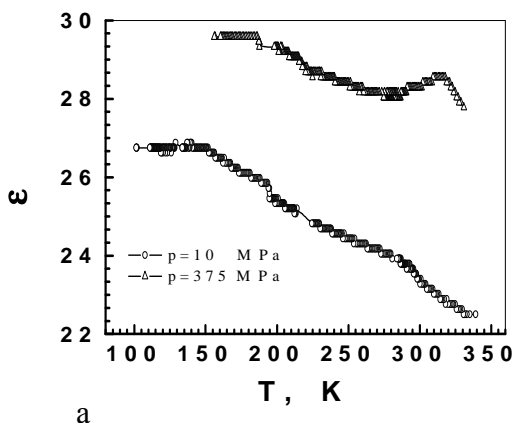


Рис. 4. Температурні залежності діелектричної проникності ϵ (а) та тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ (б) кристалу $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ в режимі охолодження при гідростатичному тиску 10 МПа та 375 МПа.

Література

1. Post E., Kramer V./ Preparation and structural characterization of lead thiophosphate $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ // Mat. Res. Bull.-1984.-V.19,N.12.-P.1607-1612.
2. Ковач А.П., Поторій М.В., Ворошилов Ю.В., Товт В.В./ Физико-химическое исследование систем $\text{Cd}(\text{Zn})\text{S}(\text{Se})$ - $\text{P}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$ // Укр. хим. журн.-нап.-№2.-1997.-с.92-96.

3. Соклаков А.И., Нечаева В.В./ Новые тиофосфаты Cu , Fe , Ni , Zn и Cd // Неорганические материалы.-1970.-т.6, №5.-С.998-999.
4. Хожайнов Ю.М., Жданов В.М./ Синтез и исследование структурных и термодинамических свойств ортотиофосфата цинка// Неорганические материалы.-1975.-т.11, №12.-С.2251-2252.
5. Товт В.В., Поторій М.В., Ворошилов Ю.В./ Физико-химическое исследование систем $\text{Cd-P-S}(\text{Se})$ // Неорганические материалы.-1999.

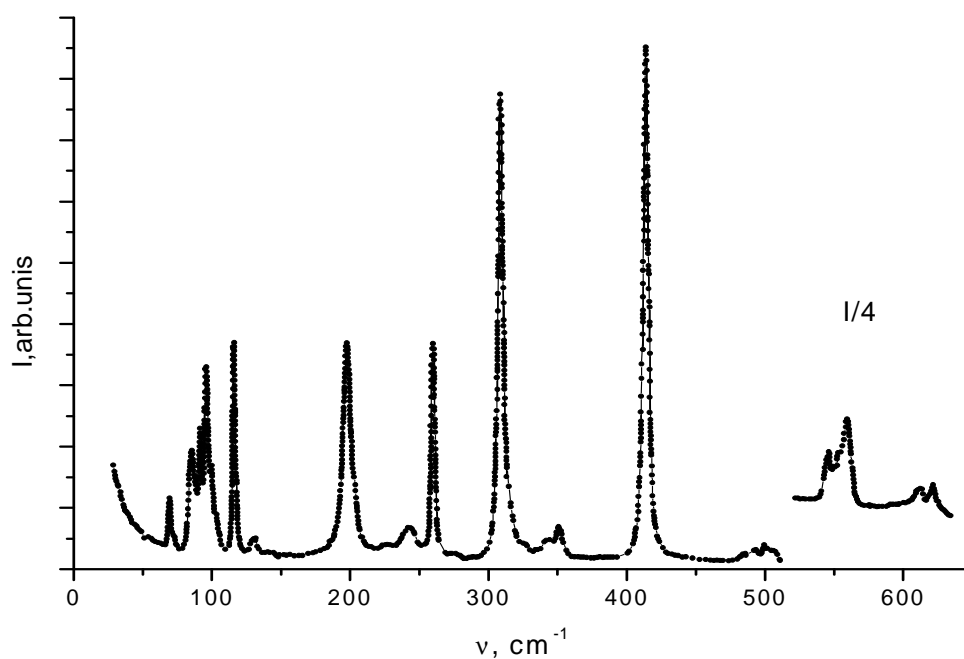


Рис. 5. Спектр комбінаційного розсіювання кристалу $Zn_3P_2S_8$.

INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL INTERACTION IN THE SYSTEM $ZnS - P_2S_5$

Tovt V., Potoriy M., Lukach P., Stefanovich V.

The alloys of quazibinary system $ZnS-P_2S_5$ are synthesized by means of a two-temperature method of synthesis. The phase diagram is constructed from data of DTA and X-ray diffraction analysis. The zinc orthothiophosphate is formed at 846 ± 5 K. It crystallizes in tetragonal symmetry with the lattice parameters $a=7.82469(6)$, $c=9.05025(10)$ Å. The temperature dependence of dielectric permeability is measured on a single crystal of $Zn_3P_2S_8$. The Raman spectrum of $Zn_3P_2S_8$ has been recorded.