

УДК 546.682'56'22'18+541.122.2+548.52

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ CuCrS_2 -“ P_2S_4 ” ТА ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CuCrP_2S_6

Мотря С.Ф.¹, Поторій М.В.², Милян П.М.¹, Товт В.В.¹, Соломон А.М.³

¹НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

²Кафедра неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

³Інститут електронної фізики НАН України, 88016, м. Ужгород, вул. Університетська, 21

Одним із напрямків пошуку нових напівпровідникових матеріалів є дослідження багатокомпонентних систем, вихідними сполуками в яких виступають бінарні та тернарні фази. В роботах [1-5] приведені результати по вивченню фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{Me}^I\text{Me}^{\text{III}}\text{S}_2(\text{Se}_2)$ -“ $\text{P}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$ ”, де Me^I -Cu, Ag; Me^{III} -In, Cr. З метою вивчення характеру утворення тетрарної сполуки CuCrP_2S_6 нами проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі CuCrS_2 -“ P_2S_4 ”, ідентифікацію сполуки фізико-хімічними методами та розроблено технологічні умови вирощування її монокристалів методом хімічних транспортних реакцій.

Для синтезу сплавів системи CuCrS_2 -“ P_2S_4 ” було використано елементарні компоненти з вмістом основного компоненту порядку 99,999-99,9999 %. Виходячи з Р-Т діаграм вихідних компонентів та термодинамічної стійкості проміжкових фаз, одержання сплавів системи CuCrS_2 -“ P_2S_4 ” проводили в два етапи. На першому етапі одержували тернарну сполуку CuCrS_2 , яка в подальшому використовувалась як вихідна речовина для синтезу відповідних сплавів. Одержання зразків проводили однотемпературним методом у вакуумованих до $1 \cdot 10^{-3}$ Па кварцових контейнерах. Максимальна температура синтезу складала 1100 К з витримкою при цій температурі 19 діб. Гомогенізуючий 20-ти добовий відпал сплавів проводили при 670 К. Диференціальний термічний аналіз одержаних сплавів проводили на установці, яка складалася з печі з регульованим

нагрівом, двохкоординатного самописця ПДА-1 та блоку підсилення сигналу термопари. Температура контролювалась хромель-алюмелевою термопарою. Рівномірне нагрівання печі здійснювалось із швидкістю 10 К/хв. Максимальна температура нагріву становила 1150 К.

Для встановлення фазового складу сплавів при температурі відпалу використовували рентгенівський фазовий аналіз (РФА). Дифрактограми одержували в кроковому режимі сканування ($\Delta 2\theta = 0,05^\circ$) з допомогою дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K_α -випромінювання). Періоди комірки CuCrP_2S_6 уточнялись за допомогою методу найменших квадратів (комплекс програм CSD, кути 2θ , індекси hkl).

Склад монокристалічних зразків CuCrP_2S_6 встановлювався методом хімічного аналізу, питома вага визначалась пікнометричним методом.

В системі CuCrS_2 -“ P_2S_4 ” було синтезовано 10 сплавів з інтервалом концентрацій 5-10 мол. %. За результат-тами диференціально-термічного аналізу побудована діаграма стану системи CuCrS_2 -“ P_2S_4 ”. В табл. 1 приведені склади та температури екзотермічних ефектів на термограмах, а на рис. 1 – відповідна діаграма стану. Точність вимірювання температури становить ± 5 К.

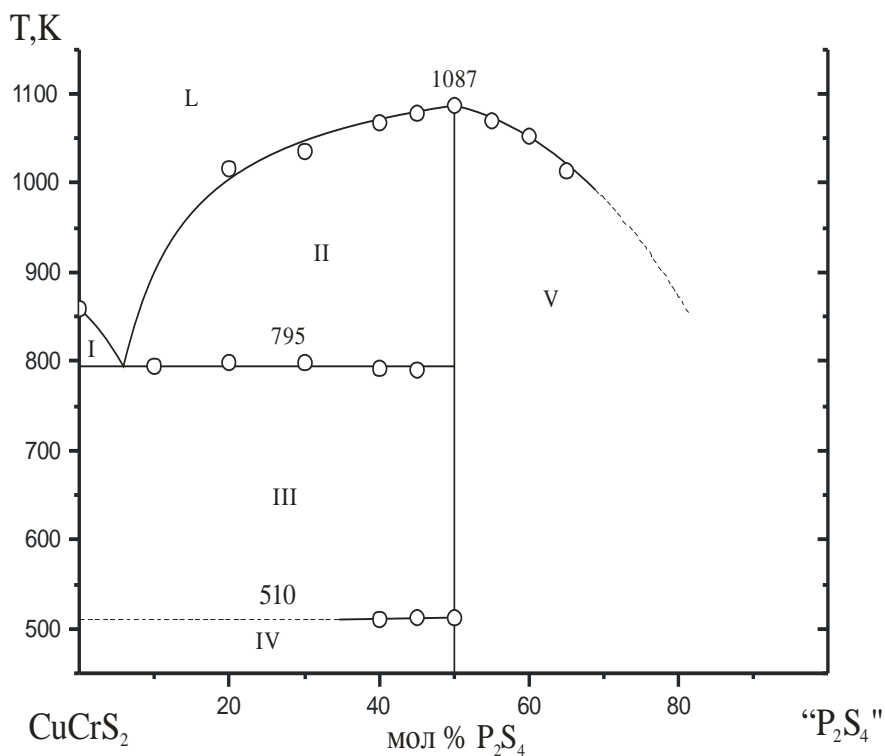
З рис. 1 видно, що в досліджуваній системі утворюється тетрарна сполука CuCrP_2S_6 , яка плавиться конгруентно при температурі 1087 ± 5 К.

Таблиця 1. Температури екзотермічних ефектів на термограмах сплавів системи CuCrS_2 -“ P_2S_4 ”.

№ п/п	Склад сплаву, мол.%	T_1 , К	T_2 , К	T_3 , К
1	CuCrS_2	859		
2	90 CuCrS_2 – 10 “ P_2S_4 ”	795		
3	80 CuCrS_2 – 20 “ P_2S_4 ”	803	1017	
4	70 CuCrS_2 – 30 “ P_2S_4 ”	798	1036	
5	60 CuCrS_2 – 40 “ P_2S_4 ”	507	788	1068
6	55 CuCrS_2 – 45 “ P_2S_4 ”	513	780	1078
7	50 CuCrS_2 – 50 “ P_2S_4 ”	512	1087	
8	45 CuCrS_2 – 55 “ P_2S_4 ”	1070		
9	40 CuCrS_2 – 60 “ P_2S_4 ”	1053		
10	35 CuCrS_2 – 65 “ P_2S_4 ”	1013		

Досить пологий характер лінії ліквідуса вказує на дисоціацію сполуки при плавленні. Евтектика між CuCrS_2 та CuCrP_2S_6 плавиться при 795 ± 5 К і відповідає 95 мол. % CuCrS_2 . Горизонтальна лінія при 510 ± 5 К свідчить про наявність поліморфного перетворення CuCrP_2S_6 .

На рис. 2 приведена експериментально одержана та теоретично розрахована дифрактограми CuCrP_2S_6 . На основі відповідних розрахунків визначено наступні параметри елементарної комірки CuCrP_2S_6 : $a=5,916(2)$ Å; $b=10,246(1)$ Å; $c=13,415(3)$ Å; $\beta=107,1^\circ$; просторова група $C2/c$; $Z=4$; $\rho_R=3,12$ г/см³.

**Рис. 1.** Діаграма стану системи CuCrS_2 -“ P_2S_4 ”.

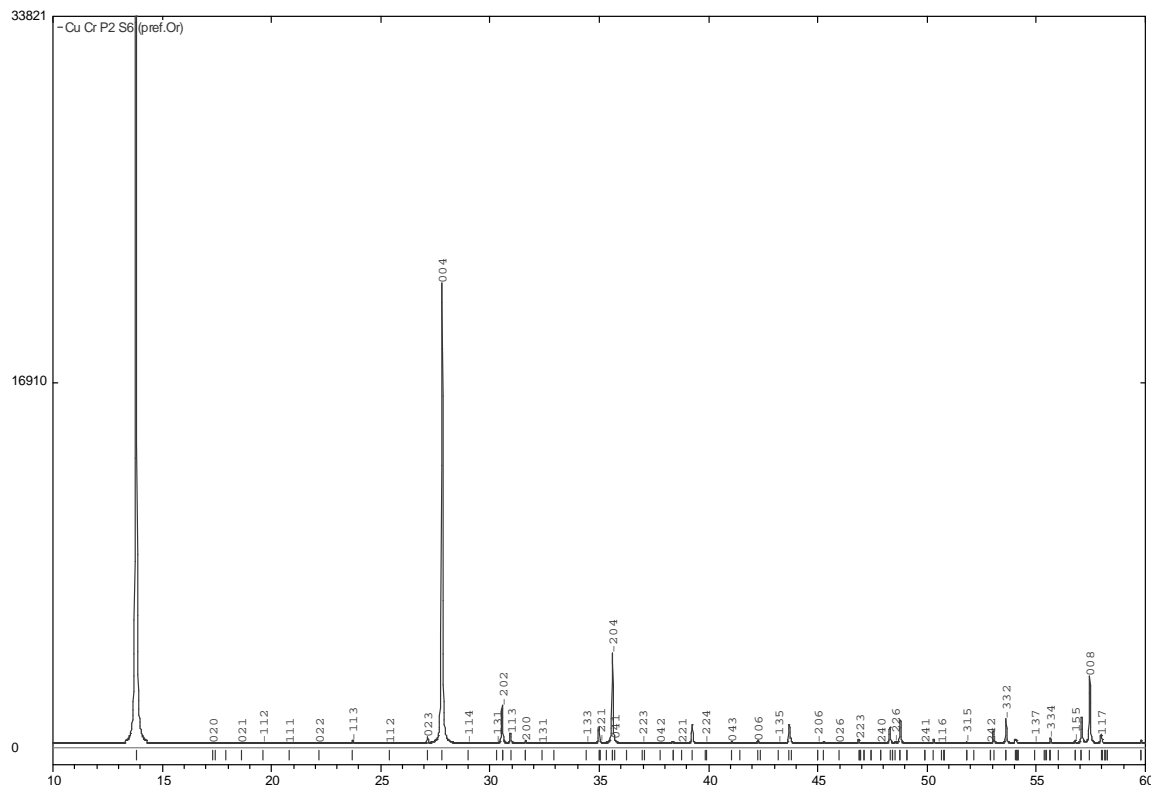
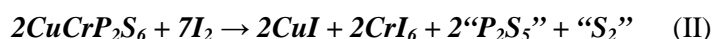
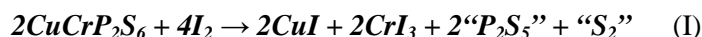


Рис. 2. Експериментально одержана і теоретично розрахована дифрактограми CuCrP₂S₆.

Оскільки тетрарна сполука CuCrP₂S₆ плавиться конгруентно, то вирощування її монокристалів можна проводити як кристалізацією з розплаву, так і методом хімічних транспортних реакцій (ХТР). В даному дослідженні розроблені технологічні

умови вирощування CuCrP₂S₆ методом ХТР. Технологічні умови одержання монокристалів з різними транспортуючими агентами наведені в табл. 2.

Схему перебігу реакції хімічного транспорту CuCrP₂S₆ можна представити:



Таблиця 2. Умови вирощування монокристалів CuCrP₂S₆.

Формула сполуки	Транспорт. агент, мг/см ³	Температура зон, К		ΔТ, К	t (час), год.	Розмір кристалів, мм
		Випаров.	Кристаліз.			
CuCrP ₂ S ₆	I ₂ , 4-5	920	900	20	400	8×5×0,1
	CuI, 4-5	930	900	30	340	6×5×0,1

Хімічний склад одержаних монокристалів контролювали кількісним аналізом складових елементів. Хімічний розклад проб проводили в мінеральних кислотах (HNO₃, HCl, H₂SO₄, HClO₄), їх сумішах або з додаванням бром у залежності від природи сполуки та умов подальшого визначення.

Мідь визначали йодометричним методом на основі реакції взаємодії іону міді(II) з надлишком йодиду калію і титрування йоду, що виділився, тиосульфатом натрію [6]. Вміст міді визначали також фотометруванням її синього аміачного комплексу при довжині хвилі 578 нм у водному розчині з рН 10 [7].

Фосфор визначали комплексно-метрично [8] з допомогою солі вісмуту(III) та індикатору ксиленового оранжевого, а також фотометрично у вигляді фосфорованадієво-молібденової гетерополікислоти [7].

Вміст сірки визначали прямим титруванням сульфат-іонів хлоридом барію при рН 1,7-2,0 у водно-ацетоновому середовищі в присутності металохромного індикатору нітхромазо [9].

Для визначення вмісту хрому використовували метод окисно-відновного титрування сіллю Мора [8, 10].

В табл. 3 приведено результати експериментально одержаного та теоретично розрахованого вмісту компонентів у тетрарній сполуці CuCrP_2S_6 .

Як видно з табл. 3 склад монокристалів, вирощених методом ХТР, співпадає із стехіометричних складом сполуки.

Таблиця 3. Склад монокристалів CuCrP_2S_6 , визначений хімічними методами

Формула сполуки	Теоретично розраховано, мол. %				Експериментально знайдено, мол. %			
	Cu	Cr	P	S	Cu	Cr	P	S
CuCrP_2S_6	17,18	14,06	16,75	52,01	17,10	14,00	16,60	52,20

Література

1. Приц І.П., Мотря С.Ф., Поторій М.В. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системах CuInS_2 - P_2S_4 та CuInSe_2 - P_2Se_4 // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2005. – Вип. 13-14. – С.99-101.
2. Приц І.П., Мотря С.Ф., Поторій М.В., Мильян П.М., Соломон А.М. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ - P_2S_4 // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2010. – Вип. 23. – С. 19-21.
3. Поторій М.В., Приц І.П., Мильян П.М., Товт В.В. Взаємодія компонентів у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ - P_2Se_4 та побудова діаграми фазових рівноваг // Науковий вісник ВНУ. Серія "Хімічні науки". – 2010, № 25. – С. 41-45.
4. Мотря С.Ф., Приц І.П., Поторій М.В., Мильян П.М. Фізико-хімічна взаємодія в системі AgInS_2 - P_2S_4 та вирощування монокристалів AgInP_2S_6 // Науковий вісник ВНУ. Серія "Хімічні науки". – 2009, № 17. – С. 21-24.
5. Мотря С.Ф., Товт В.В., Приц І.П., Поторій М.В., Мильян П.М. Фізико-хімічна взаємодія в системі AgInSe_2 - P_2Se_4 // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2010. – Вип. 24. – С. 122-125.
6. Подгайнова В.П., Симонова Л.Н. Медь. – М.: Наука, 1990. – 321 с.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 301 с.
8. Анализ полупроводниковых сплавов // Под ред. Оболончика В.А. – М.: Металлургия, 1975. – 273 с.
9. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
10. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 287 с.

THE PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE CuCrS_2 - P_2S_4 SYSTEM AND GROWN SINGLE CRYSTALS OF CuCrP_2S_6

Motrya S.F., Potoriy M.V., Milyan P.M., Tovt V.V., Solomon A.M.

Physico-chemical interaction in CuCrS_2 - P_2S_4 system was studied by differential thermal and X-ray phase methods of analysis. This system is characterized by formation of quaternary compound CuCrP_2S_6 which melts congruently at 1087 ± 5 K. Phase transition for this compound was found at 510 ± 5 K. Parameters of unit cell of CuCrP_2S_6 which were calculated from its diffraction pattern are: $a=5.916(2)$, $b=10.246(1)$, $c=13.415(3)$ Å; $\beta=107.1^\circ$; $Z=4$; space group C2/c; $\rho_{\text{calc}}=3.12$ g/cm³. Specific density of CuCrP_2S_6 was determined by picnometric method and its value is 3.12 g/cm³. Technological conditions for single crystal growth of CuCrP_2S_6 were elaborated and composition of single crystals was established by chemical analysis methods.