

УДК 546.682'56'22'18

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_4$ **Пріц І.П.¹, Мотря С.Ф.¹, Поторій М.В.², Милян П.М.¹, Соломон А.М.³**¹НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46²Кафедра неорганічної хімії УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46³Інститут електронної фізики НАН України, 88000, Ужгород, Університетська, 21

Багатокомпонентні сполуки сімейства гексатіо(селено)гіподифосфатів, ізоелектронних аналогів сегнетоелектриканів-провідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ викликають особливий інтерес в плані одержання нових функціональних матеріалів сучасної техніки [1]. Вбачається актуальним вивчення системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_4$, в якій утворюється сполука CuInP_2S_6 . Дослідження характеру утворення і області гомогенності CuInP_2S_6 дають можливість вибору методів синтезу і технологічних умов вирощування монокристалів цього сегнетоелектричного матеріалу [2].

Дане дослідження присвячене вивченню фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{CuInS}_2 - \text{P}_2\text{S}_4$; $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ і побудові діаграми фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_4$ при 770 К.

В якості вихідних компонентів для синтезу сплавів досліджуваної системи використовували як елементарні мідь, індій, сірку і фосфор особливої чистоти, так і попередньо синтезовану сполуку CuInS_2 . Необхідність застосування CuInS_2 пояснюється тим, що елементарні речовини при взаємодії в першу чергу утворюють сполуку $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$, термодинамічно більш стійку, ніж CuInP_2S_6 , і у випадку застосування в якості вихідних елементарних компонентів при синтезі утворюється полікристалічна суміш різних сполук.

Синтез сплавів проводили одно-температурним методом у вакуумованих кварцових ампулах довжиною 80-100 мм і діаметром 8-10 мм. Нагрівання здійснювали по всій довжині в печі шахтного типу.

Щоб уникнути сублімації легких компонентів, що утворюються в процесі реакції синтезу, верхній кінець ампули нагрівали на 50 К вище температури зони синтезу. Перша температурна витримка на

протязі доби при 670 К забезпечувала взаємодію вільної сірки з утворенням відповідних сульфідів, наступна добова витримка при 779 К проводилась для забезпечення повного зв'язування сірки. Остаточна взаємодія вихідних компонентів досягалася при повільному нагріванні до 1050 К з витримкою при цій температурі на протязі трьох тижнів. З метою гомогенізації отриманих зразків проводили їх відпал при 770 К на протязі 14 діб.

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{CuInS}_2 - \text{P}_2\text{S}_4$ із вихідних CuInS_2 і стехіометричних кількостей фосфору та сірки було синтезовано 10 сплавів з інтервалом концентрацій 5-10 мол.%. В результаті були одержані компактні зразки (колір змінювався від темно-помаранчевого до сірого), які були досліджені методом рентгенівського фазового (ДРОН-4М, $\text{Cu K}\alpha$ - випромінювання) і диференціального термічного аналізів (НТР-64М).

Діаграма стану системи $\text{CuInS}_2 - \text{P}_2\text{S}_4$, що побудована за результатами ДТА, представлена на рис.1 [2]

Сполука CuInP_2S_6 утворюється в результаті синтетичної реакції між рідинами L_1 і L_2 при температурі 1088 ± 5 К. Сполука CuInP_2S_6 утворює з CuInS_2 евтектику, склад якої відповідає 75 мол. % CuInS_2 і плавиться при температурі 1058 ± 5 К.

В роботі [1] показано, що сегнетоелектричні властивості монокристалів CuInP_2S_6 , одержаних методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) змінюються від зразка до зразка, що, напевно, обумовлено відхиленням складу кристалу від стехіометрії.

Тому, з метою дослідження області гомогенності CuInP_2S_6 в напрямку до сполуки $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$, доцільним є вивчення фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$.

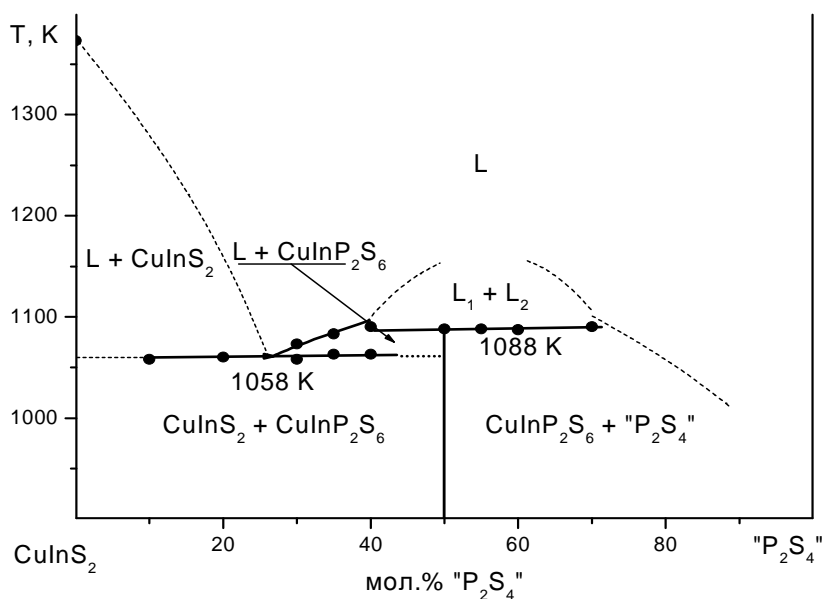


Рис.1. Діаграма стану системи CuInS_2 - " P_2S_4 "

В зв'язку з цим синтезовано 11 сплавів в даній системі і на основі результатів ДТА побудована відповідна діаграма стану (рис.2).

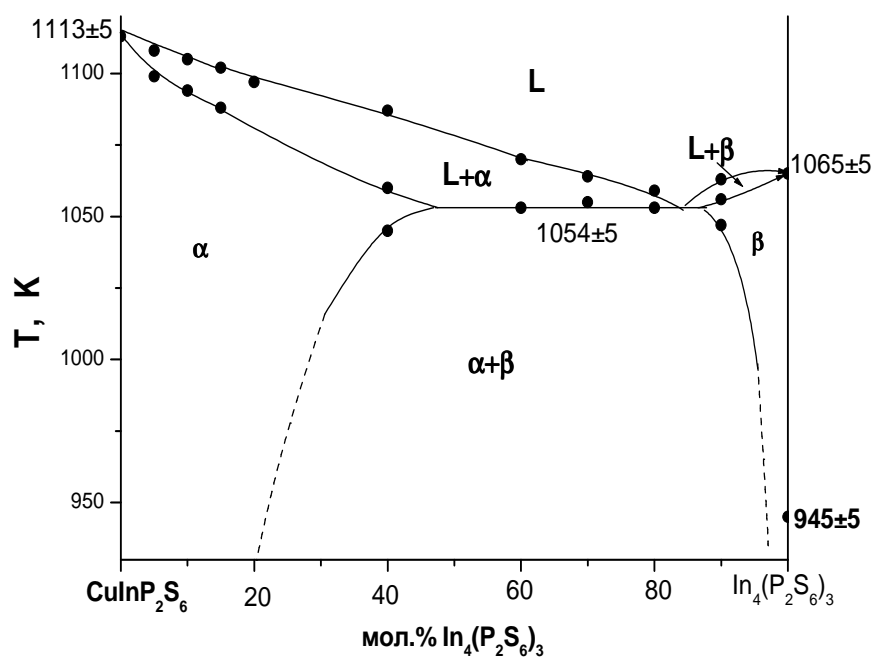


Рис.2. Діаграма стану системи CuInP_2S_6 - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$

Система CuInP_2S_6 - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ характеризується евтектичним типом взаємодії. Евтектика плавиться при температурі 1054 ± 5 К, її склад відповідає ~ 82 мол.% CuInP_2S_6 - 18 мол.% $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$. При евтектичній температурі CuInP_2S_6 розчиняє

приблизно 48 мол.% $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ (α -твердий розчин). Концентраційна границя β -твердого розчину на основі $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ складає при цій температурі ~ 10 мол.% CuInP_2S_6 .

За результатами рентгенівського фазового аналізу сплавів системи CuInP_2S_6 - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$

розраховані параметри елементарних комірок температури гомогенізуючого відпалу 770 К відповідних твердих розчинів при (табл.1).

Таблиця 1

Концентраційна зміна параметрів ґратки сплавів системи $\text{CuInP}_2\text{S}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$

CuInP_2S_6 , мол. %	100	90	85	80	60	40
a, Å	6,096(7)	6,088(8)	6,086(8)	6,088(7)	6,082(8)	6,088(8)
b, Å	10,56(6)	10,59(9)	10,60(1)	10,59(1)	10,60(9)	10,61(1)
c, Å	13,623(7)	13,643(9)	13,661(9)	13,659(9)	13,654(8)	13,671(1)
β , град	107,1	107,09(6)	107,11(8)	107,13(8)	107,12(5)	107,11(9)
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$, мол. %	100	90	80	70	60	
a, Å	6,842(6)	6,862(9)	6,850(7)	6,855(8)	6,848(5)	
b, Å	10,52(8)	10,59(2)	10,55(1)	10,56(1)	10,57(9)	
c, Å	18,26(6)	18,30(4)	18,28(3)	18,30(3)	18,31(20)	
β , град	107,7	107,8(1)	107,8(1)	107,8(1)	107,7(5)	

Для визначення границь області гомогенності сполуки CuInP_2S_6 по перерізам в напрямку до сполук Cu_2S , In_2S_3 та CuInS_2 було синтезовано та досліджено методом РФА 9 сплавів з вмістом CuInP_2S_6 – 97; 95 та 90 мол.%. Для побудови діаграми

фазових рівноваг квазіпотрійної системи Cu_2S - In_2S_3 - “ P_2S_4 ”, крім вищеназваних, додатково було синтезовано ще 6 сплавів. Їх склади були вибрані на основі експериментальної триангуляції системи Cu_2S - In_2S_3 - “ P_2S_4 ” (табл.2).

Таблиця 2

Склади сплавів в системі Cu_2S - In_2S_3 - “ P_2S_4 ”

№ п/п	Склад, мол. % (потрійна система)			Формульний склад сплаву
	Cu_2S	In_2S_3	“ P_2S_4 ”	
1.	32,5	22,5	45	90 мол. % CuInP_2S_6 -10 мол. % Cu_2S
2.	27,5	27,5	45	90 мол. % CuInP_2S_6 -10 мол. % CuInS_2
3.	22,5	22,5	45	90 мол. % CuInP_2S_6 -10 мол. % In_2S_3
4.	18,7	29,6	51,7	83 мол. % CuInP_2S_6 -17 мол. % $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$
5.	2,5	38,5	59	9 мол. % CuInP_2S_6 -91 мол. % $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$
6.	40	30	30	$\text{Cu}_8\text{In}_6\text{P}_6\text{S}_{25}$
7.	30	40	30	$\text{Cu}_6\text{In}_8\text{P}_6\text{S}_{27}$
8.	10	40	50	$\text{Cu}_8\text{In}_2\text{P}_{10}\text{S}_{27}$
9.	18,75	43,75	37,5	$\text{Cu}_3\text{In}_7\text{P}_4\text{S}_{24}$

За результатами рентгенівського фазового аналізу в системі Cu_2S - In_2S_3 - “ P_2S_4 ” ідентифіковано хімічні сполуки CuInS_2 , CuInP_2S_6 , $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$. Сплав 9 містив в собі CuInP_2S_6 + In_2S_3 ; 7 - CuInP_2S_6 + CuInS_2 + In_2S_3 ;

6 - CuInP_2S_6 + CuInS_2 + Cu_2S ; 8 - CuInP_2S_6 + $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ + In_2S_3 . По результатам дослідження було побудовано діаграму фазових рівноваг системи Cu_2S - In_2S_3 - “ P_2S_4 ” при 770 К. (рис.3).

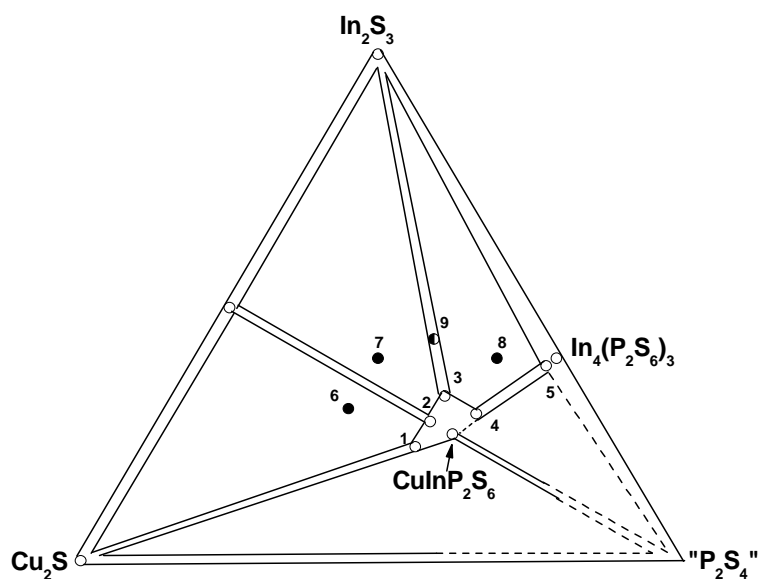


Рис.3. Фазові рівноваги в системі Cu_2S - In_2S_3 - P_2S_4 при 770 К

Як видно з рисунку 3, в системі Cu_2S - In_2S_3 - P_2S_4 при 770 К утворюється одна тетрарна сполука CuInP_2S_6 , область гомогенності якої складає в напрямку Cu_2S , In_2S_3 та CuInS_2 ~ 10 мол.%, а в напрямку $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ ~ 17 мол.%. Область гомогенності $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ в досліджуваній потрійній системі становить приблизно 9 мол.%. Сполука CuInP_2S_6 знаходиться в фазових рівновагах з CuInS_2 ; Cu_2S ; $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$; In_2S_3 . Встановити фазові рівноваги з відповідними сульфідами фосфору неможливо

при 770 К із-за низьких температур топлення останніх. Тому рівновага з P_2S_4 на рис.3 вказана штриховою лінією.

Наявність значної області гомогенності сполуки CuInP_2S_6 пояснює різницю в кольорі, температурах фазового переходу, формі та висоті піку температурної залежності діелектричної проникності для монокристалів цього матеріалу, вирощених методом ХТР в різних технологічних умовах.

Література

1. Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Yu. Piezoelectric and elastic properties of new layered ferroelectric-semiconductor materials of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family. J. Phys. IV France, 2005, v. 126, p.139-142; 21. Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Yu., Sajpe V. Elastic and electromechanical properties of new ferroelectric semiconductor materials of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family //Ferroelectrics, 2001, v.257. p.113-122.
2. Приц І.П., Майор М.М., Молнар А.А., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Корда Н.Ф. Получение монокристаллов гексагидроподифосфата CuInP_2S_6 методами ХТР и

направленной кристаллизации из расплава и их сегнетоэлектрические свойства. Мат. Харьковской научной ассамблеи. 8-й Международный симпозиум "Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы" - ISPM8. Харьков, 2002. С.103-106.

3. Приц І.П., Мотря С.Ф., Поторій М.В., Товт В.В. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі Cu_2S - In_2S_3 - P_2S_4 //Abst. III Int. Workshop "Relaxed, non-linear and acoustic optical processes and materials", 6-10 September 2006, Lutsk, Ukraine. - P.91-93.

PHASE EQUILIBRIUM IN THE Cu_2S - In_2S_3 - P_2S_4 SYSTEM

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

The phase equilibrium in the Cu_2S - In_2S_3 - P_2S_4 quasisystem has been investigated using X-ray diffraction and differential thermal analysis. T-x diagrams of the CuInS_2 - P_2S_4 and CuInP_2S_6 - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ systems were built and the limits of the homogeneity region of the CuInP_2S_6 was determined.