

М. В. Поторій – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;

С. Ф. Мотря – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

І. П. Приц – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

П. М. Милян – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету

Фізико-хімічна взаємодія в системі AgInS_2 – “ P_2S_4 ” та вирощування монокристалів AgInP_2S_6

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та лабораторії НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ

Методами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в системі AgInS_2 – “ P_2S_4 ” і побудовано відповідну діаграму стану. Досліджувана система характеризується утворенням тетрарної сполуки AgInP_2S_6 , що конгруентно плавиться при 1053 ± 5 К. З тернарною сполукою AgInS_2 вона утворює евтектику при ~28 мол. % “ P_2S_4 ”. Температура евтектичної горизонталі – 855 ± 5 К. Сполука AgInP_2S_6 кристалізується в тригональній сингонії (просторова група $P31c$) з параметрами елементарної комірки: $a = 6,472$; $c = 13,33$ Å. $Z = 2$. Методом направленої кристалізації розплаву вирощено монокристали AgInP_2S_6 .

Ключові слова: фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, ріст кристалів.

Поторій М. В., Мотря С. Ф., Приц І. П., Милян П. М. Физико-химическое взаимодействие в системе AgInS_2 – “ P_2S_4 ” и выращивание монокристаллов AgInP_2S_6 . Методами рентгеновского фазового и дифференциального термического анализов исследовано физико-химическое взаимодействие в системе AgInS_2 – “ P_2S_4 ” и построена соответствующая диаграмма состояния. Исследуемая система характеризуется образованием тетрарного соединения AgInP_2S_6 , которое конгруэнтно плавится при 1053 К. С тернарным соединением AgInS_2 оно образует эвтектику при ~28 мол. % “ P_2S_4 ”. Температура эвтектической горизонталі – 855 ± 5 К. Соединение AgInP_2S_6 кристаллизуется в тригональной сингонии (пространственная группа $P31c$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 6,472$; $c = 13,33$ Å. $Z = 2$. Методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы AgInP_2S_6 .

Ключевые слова: фазовая диаграмма, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, рост кристаллов.

Potoriy M. V., Motrya S. F., Prits I. P., Milyan P. M. Physical-Chemical Interaction in the System AgInS_2 – “ P_2S_4 ” and Growing Crystals AgInP_2S_6 . The physical-chemical interaction in AgInS_2 – “ P_2S_4 ” system have been established using X-ray diffraction and differential thermal analysis. The proper phase diagram was built. The investigated system characterized by forming of the tetry compound AgInP_2S_6 , which melts congruently at 1053 K. With ternary compound AgInS_2 it forms eutectic at ~28 мол. % “ P_2S_4 ”. The temperature of eutectic line – 855 ± 5 K. AgInP_2S_6 crystallizes in trygonal space group ($P31c$) with cell parameters: $a = 6,472$; $c = 13,33$ Å, $Z = 2$. Single crystal of AgInP_2S_6 were grown by Bridgman method.

Key words: phase diagram, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, crystal growth.

Постановка наукової проблеми та її значення. Основним завданням дослідників щодо одержання високоякісних матеріалів для різних пристроїв оптоелектроніки є детальне вивчення фізико-хімічної взаємодії в системах, де ці сполуки утворюються. Це дає можливість установити технологічні умови синтезу та вирощування монокристалів складних халькогенідів. В останні роки підвищений інтерес виявляється до вивчення тетрарних сполук типу $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, що є ізоелектронними аналогами відомого сегнетоелектрика-напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1–3]. У зв'язку з цим дослідження характеру взаємодії в системах, у яких утворюються тетрарні сполуки типу $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{P}_2\text{S}_6$, є актуальним.

Наша робота присвячена вивченню фізико-хімічної взаємодії в системі AgInS_2 – “ P_2S_4 ”, де очікується утворення тетраарної сполуки AgInP_2S_6 .

Матеріали і методи. Синтез сплавів системи AgInS_2 – “ P_2S_4 ” проводили з попередньо синтезованої тетраарної сполуки AgInS_2 та стехіометричних кількостей елементарних високочистих фосфору та сірки. Максимальна температура синтезу становила 1020 К із витримкою при цій температурі протягом 14 діб. Відпал сплавів проводився при 770 К протягом одного місяця. В системі AgInS_2 – “ P_2S_4 ” синтезовано 10 сплавів з інтервалом концентрацій 5–10 мол. %. Одержані сплави досліджували методом диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. За результатами диференційно-термічного аналізу побудовано діаграму стану системи AgInS_2 – “ P_2S_4 ” (рис. 1).

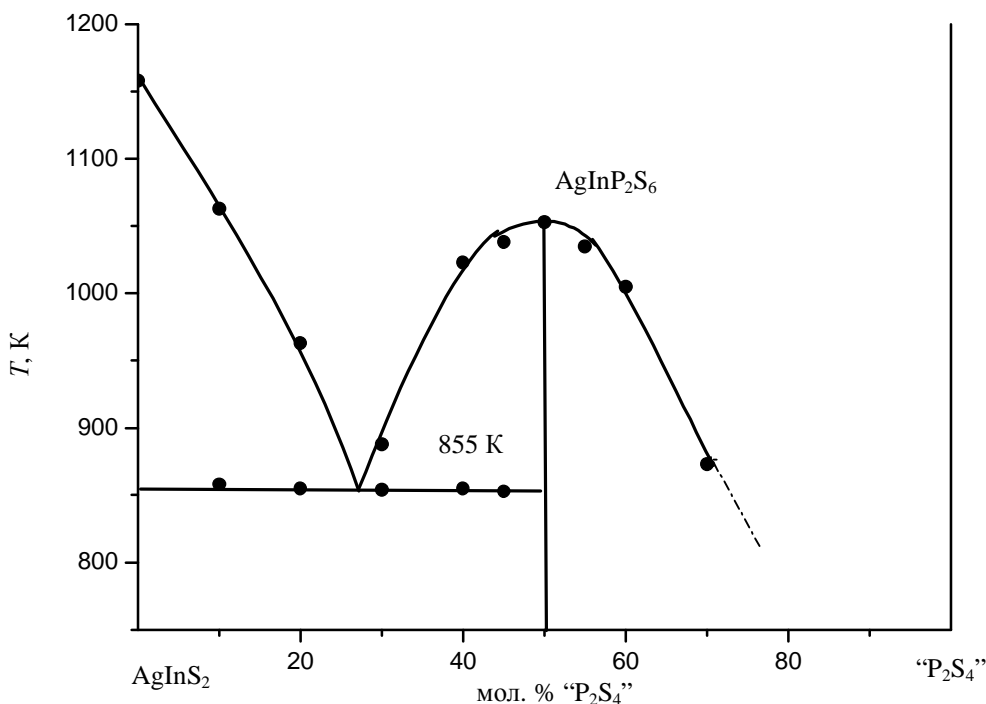


Рис. 1. Діаграма стану системи AgInS_2 – “ P_2S_4 ”

У дослідженій системі AgInS_2 – “ P_2S_4 ” утворюється тетраарна сполука AgInP_2S_6 , яка плавиться конгруентно при 1053 ± 5 К. Евтектика між AgInP_2S_6 і AgInS_2 відповідає складу 72 мол. % AgInS_2 і плавиться при температурі 855 ± 5 К.

Конгруентний характер утворення AgInP_2S_6 вказує на те, що монокристали цієї сполуки можуть бути одержані методом направленої кристалізації з розплаву. У нашій роботі розроблено оптимальні технологічні умови вирощування монокристалів AgInP_2S_6 . Вони такі: температура зони розплаву – 1100 ± 5 К; температура зони відпалу – 850 ± 5 К; температурний градієнт зони росту – 35 К; швидкість росту – 15 мм/добу. У результаті одержано монокристалічні “булі” жовтого кольору розмірами: довжина – 20 мм; діаметр – 12 мм.

Монокристали AgInP_2S_6 шаруваті, легко розколюються на пластинки, придатні для проведення різноманітних фізичних вимірювань. Загальний вигляд монокристалів AgInP_2S_6 показано на рис. 2.

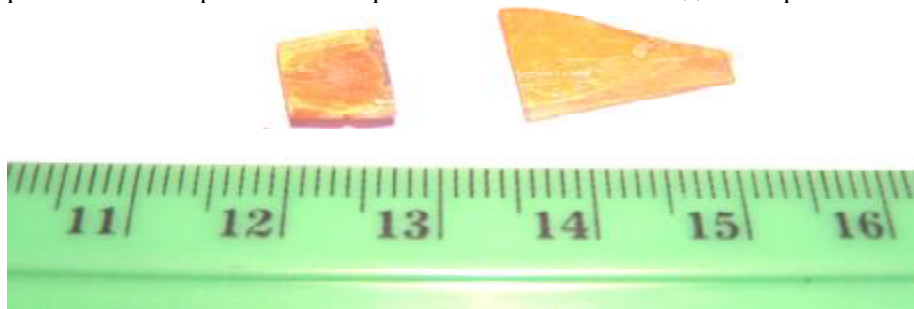


Рис. 2. Загальний вигляд монокристалів AgInP_2S_6

Розрахунок дифрактограм одержаної тетрарної сполуки AgInP_2S_6 показав, що вона кристалізується в тригональній сингонії, просторова група $P31c$, параметри ґратки $a = 6,472(8)$; $c = 13,33(1)$ Å. Питома вага AgInP_2S_6 , визначена пікнометричним методом, складає $3,49 \cdot 10^3$ кг/м³.

Окрім того, для сполуки AgInP_2S_6 досліджено спектр дифузійного відбивання на спектрофотометрі СФ-18, який показано на рис. 3.

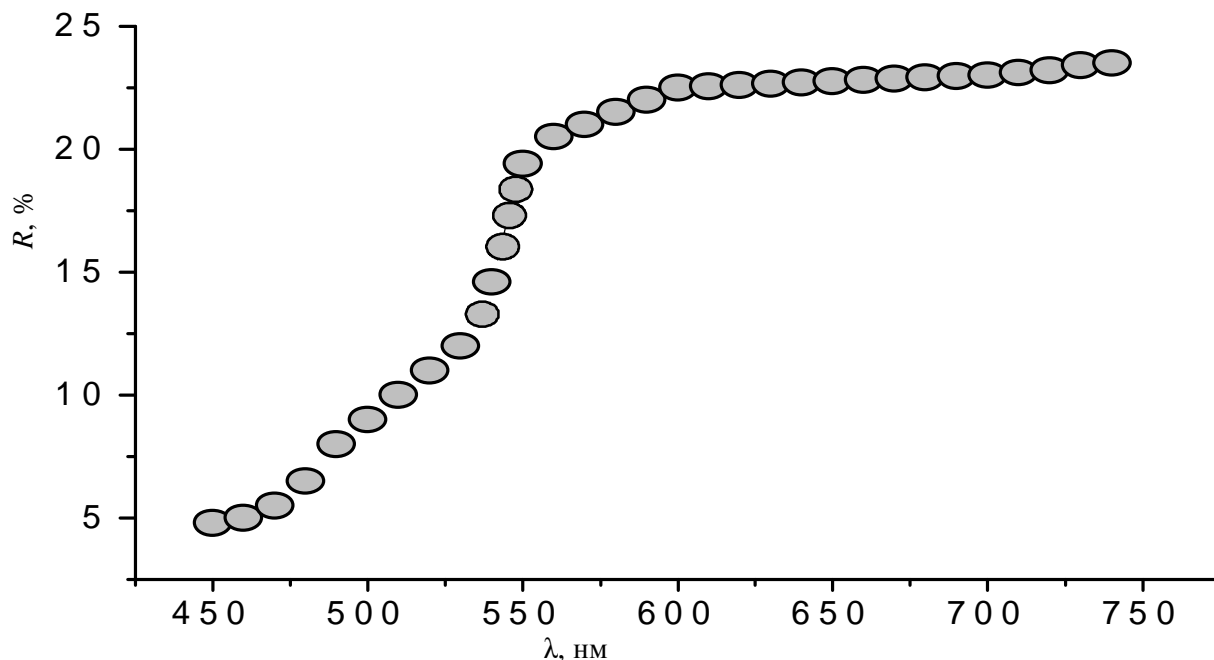


Рис. 3. Спектр дифузійного відбивання порошкоподібного AgInP_2S_6

За короткохвильовою границею відбивання за формулою $E_g(\text{eV}) = 1,24/\lambda_{\text{max}}$ розраховано оптичну ширину забороненої зони E_g , яка для тетрарної сполуки AgInP_2S_6 склала 2,43 еВ при $\lambda_{1/2} = 510$ нм.

Висновки. Методами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в системі $\text{AgInS}_2 - \text{P}_2\text{S}_4$ і побудовано відповідну діаграму стану. Досліджувана система характеризується утворенням тетрарної сполуки AgInP_2S_6 , що конгруентно плавиться при 1053 ± 5 К. З тернарною сполукою AgInS_2 вона утворює евтектику при ~ 28 мол. % P_2S_4 . Температура евтектичної горизонталі – 855 ± 5 К. Сполука AgInP_2S_6 кристалізується в тригональній сингонії (просторова група $P31c$) з параметрами елементарної комірки: $a = 6,472$; $c = 13,33$ Å. $Z = 2$. Методом направленої кристалізації розплаву вирошено монокристали AgInP_2S_6 .

Література

1. Pfeiff R. Quaternary selenodiphosphates (IV) : $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}[\text{P}_2\text{Se}_6]$, ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) / R. Pfeiff, R. Kniep // J. of Alloys and Comp. – 1992. – Vol. 186. – P. 111–133.
2. Maisonneuve V. Room – temperature crystal structure of the layered phase CuInP_2S_6 / V. Maisonneuve, M. Evain, C. Payen, V. B. Cajipe, P. Molinie // J. of Alloys and Comp. – 1995. – Vol. 218. – P. 157–164.
3. Ouli Z. Crystal structure of a new lamellar compound : $\text{Ag}_{1/2}\text{In}_{1/2}\text{PS}_3$ / Z. Ouli, A. Leblanc, P. Colombet // J. of Solid State Chem. – 1987. – Vol. 66. – P. 86–94.

Статтю подано до редколегії
27.11.2009 р.