

УДК 544.013:(546.81+546.185+546.221)

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ МЕЖ ОБЛАСТІ ГОМОГЕННОСТІ ФАЗИ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Sn-P-S

Приц І.П., Сідей В.І., Милян П.М., Погодін А.І.

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

Завдяки ряду цінних властивостей, тернарна сполука $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ протягом останніх років викликає стійкий інтерес фахівців у галузі напівпровідникового матеріалознавства [1-3]. Однак детальні відомості щодо характеру фазових рівноваг у потрійній системі Sn-P-S в околі існування тернарної фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ відсутні у науковій літературі. З огляду на вищесказане, головною метою даної роботи було вивчення потрійної системи Sn-P-S в околі існування тернарного халькогеніду $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Детальне вивчення області гомогенності фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зможе закласти надійну наукову основу для одержування монокристалічних зразків вищезгаданої сполуки з оптимальними властивостями.

Для дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у потрійній системі Sn-P-S в околі існування тернарної халькогенідної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ було синтезовано 20 зразків різної концентрації вихідних елементарних компонентів. Характерною особливістю вибору концентрації вихідних компонентів було те, що всі заплановані до синтезу зразки (за винятком стехіометричного зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) лежали поза межами вже досліджених квазібінарних перерізів потрійної системи Sn-P-S [4-6].

Синтез проводили прямим одно-температурним методом з елементарних компонентів високої чистоти (Sn – “ОВЧ-000”, P – “ос. ч. 9-3”, S – “ос.ч. 16-5”) у вакуумованих кварцових ампулах. Температури синтезу і гомогенізуючого відпалу підбирали на основі раніше

опублікованих діаграм стану квазібінарних перерізів потрійної системи Sn-P-S [4-6].

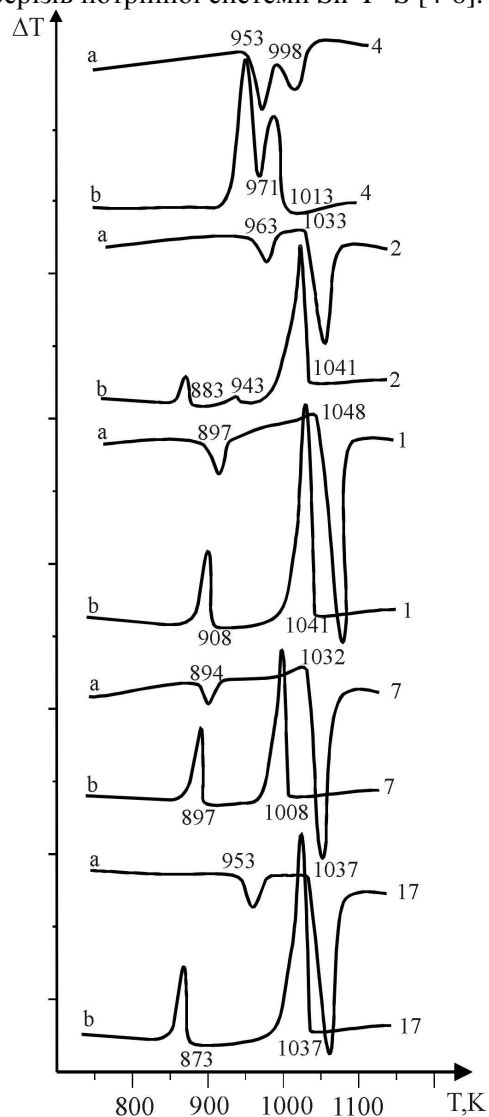


Рис.1 Термограми типових зразків в системі Sn-P-S (а – крива нагрівання, б – крива охолодження).

Одержані зразки досліджувались методами диференціального термічного (ДТА) [7] і рентгенівського фазового (РФА) аналізу [8-10].

У таблиці 1 подається хімічний склад, температури ендотермічних ефектів і фазовий склад кожного окремого зразка. Для зручності хімічний склад кожного зразка виражався в індексах хімічної формули

$\text{Sn}_x\text{P}_y\text{S}_z$. На рис. 1 зображені термограми типових зразків системи Sn–P–S. На рис. 2 зображено порошкограму типового двофазного зразка системи Sn–P–S. Область гомогенності тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ відповідає складам, що містять єдину фазу і обмежується складами, що відповідають двофазним зразкам.

Таблиця 1 Результати дослідження зразків системи Sn–P–S за даними ДТА і РФА.

№	Склад	ат.%			Температури ендотермічних ефектів, К	Температури екзотермічних ефектів, К	Фазовий склад сплавів
		Sn	P	S			
1	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	20	20	60	897; 1048	908; 1041	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
2	$\text{Sn}_{2.1}\text{P}_2\text{S}_{5.9}$	21	20	59	963; 1033	883; 948; 1041	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
3	$\text{Sn}_{2.2}\text{P}_2\text{S}_{5.8}$	22	20	58	941; 1027	876; 978; 1036	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
4	$\text{Sn}_{2.3}\text{P}_2\text{S}_{5.7}$	23	20	57	953; 998	971; 1013	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ + SnS_2
5	$\text{Sn}_{2.4}\text{P}_2\text{S}_{5.6}$	24	20	56	979; 1008	975; 1005	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ + SnS_2
6	$\text{Sn}_{2.5}\text{P}_2\text{S}_{5.5}$	25	20	55	981; 1007	976; 1001	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ + SnS_2
7	$\text{Sn}_{1.9}\text{P}_2\text{S}_{6.1}$	19	20	61	894; 1032	897; 1008	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ + SnS_2
8	$\text{Sn}_{1.8}\text{P}_2\text{S}_{6.2}$	18	20	62	858; 989; 1001	840; 1015	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
9	$\text{Sn}_{1.7}\text{P}_2\text{S}_{6.3}$	17	20	63	713; 944; 979	972	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
10	$\text{Sn}_{1.6}\text{P}_2\text{S}_{6.4}$	16	20	64	713; 872; 953	951; 1009	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
11	$\text{Sn}_{1.5}\text{P}_2\text{S}_{6.5}$	15	20	65	728; 899; 946	958; 1063	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
12	$\text{Sn}_{1.99}\text{P}_{1.98}\text{S}_{5.94}$	20.08	19.98	59.94	892; 1043	899; 1041	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
13	$\text{Sn}_{1.98}\text{P}_{1.96}\text{S}_{5.88}$	20.16	19.95	59.88	888; 1042	896; 1038	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
14	$\text{Sn}_{1.97}\text{P}_{1.94}\text{S}_{5.82}$	20.25	19.94	59.81	879; 1043	889; 1045	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
15	$\text{Sn}_{1.98}\text{P}_{1.98}\text{S}_{5.95}$	19.98	19.98	60.04	889; 1048	887; 1048	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
16	$\text{Sn}_{1.96}\text{P}_{1.96}\text{S}_{5.9}$	19.96	19.96	60.08	883; 1051	889; 1045	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
17	$\text{Sn}_{1.94}\text{P}_{1.94}\text{S}_{5.85}$	19.94	19.94	60.12	953; 1037	873; 1037	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
18	$\text{Sn}_{2.94}\text{P}_2\text{S}_{9.6}$	20.22	13.76	66.02	817; 885	854; 1010	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ + SnS_2
19	$\text{Sn}_{2.14}\text{P}_2\text{S}_{6.46}$	20.16	18.88	61.02	899; 1023	899; 1023	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
20	$\text{Sn}_{2.44}\text{P}_2\text{S}_{7.67}$	20.16	16.51	63.33	812; 889	892; 906	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ + SnS_2

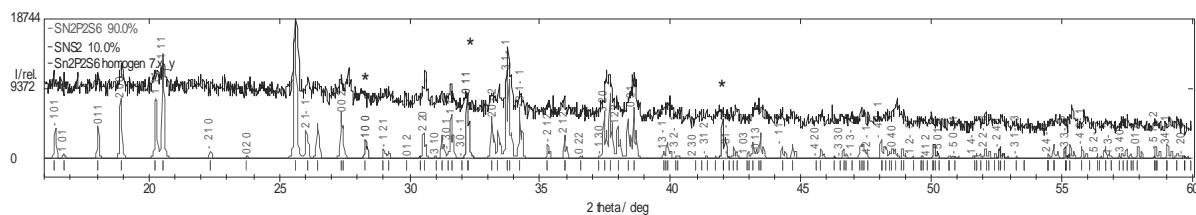


Рис. 2 Порошкограма двофазного зразка ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ + SnS_2) в системі Sn–P–S (* – видимі рефлекси фази SnS_2)

Таким чином, результати нашого термографічного та рентгенографічного дослідження синтезованих зразків дозволяють у подальших роботах побудувати об'ємні моделі областей гомогенності тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і вести цілеспрямований пошук оптимального хімічного складу для вирощування високоякісних монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України - НДР Ф40/143-2011

Література

1. Olega A., Salazar A., Kohutych A.A., Vysochanskii Yu.M. Critical behavior near the Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectric semiconductors from thermal diffusivity measurements // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – V. 23. – P.025902-1 - 025902-8.
2. Vysochanskii Yu., Glukhov K., Fedyo K., Yevych R. Charge transfer and anharmonicity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics // Ferroelectrics. – 2011. – V.414. – P.30-40.

3. Say A., Mys O., Adamenko D., Grabar A., Vysochanskii Y., Kityk A., Vlokh R. Critical exponents of phase transition in ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: comparison of optical and dilatometric data // Phase Transitions. – 2010. – V.83. – P.123-139.
4. Поторий М.В., Приц И.П., Ворошилов Ю.В. Характер образования гексатио (селено) гиподифосфатов олова и свинца и выращивание их монокристаллов // Неорган. матер. – 1990. – Т.26, №11. – С. 2363–2366.
5. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.П., Ковач А.П., Ткаченко В.И. Исследование физико-химического взаимодействия в системе SnS_2 –P–S и область гомогенности $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Сб. научн. трудов "Получение и свойства сложных полупроводников". – Киев: УМК ВО, 1991. – С.43-46.
6. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.П., Ковач А.П. Тройная система Sn–P–S // Укр. хим. журнал. – 1992. – Т.58, №3. – С.216-219.
7. Берг Л.Г. Введение у термографию. – М.: – Наука, 1969. – 395 с.
8. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм: пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
9. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
10. Nolze G., Kraus W. PowderCell 2.0 for Windows // Powder Diffraction. – 1998. – V.13, No4. – P.256-259.

A STUDY OF THE CONCENTRATION LIMITS FOR THE HOMOGENEITY AREA OF THE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ PHASE IN THE Sn–P–S TERNARY SYSTEM

Prits I.P., Sidey V.I., Milyan P.M., Pogodin A.I.

The homogeneity area of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ phase in the Sn–P–S ternary system has been investigated by using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction technique (XRD); and the concentration limits for the above homogeneity area have been detected.