

УДК 544.013:(546.81+546.185+546.221)

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНОЇ СПОЛУКИ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Малаховська-Росоха Т.О., Кохан О.П., Погодін А.І., Севрюков Д.В., Макауз І.І.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: malakhovska@rambler.ru

Пріоритетним напрямом напівпровідникового матеріалознавства є розробка методів синтезу й одержання принципово нових речовин для сучасної електронної техніки, де необхідні різні за своїми властивостями напівпровідникові та діелектричні матеріали [1].

У сучасному матеріалознавстві значно активізувалися дослідження складних халькогенідів стануму як перспективних функціональних матеріалів з електрооптичними та пірокоефіцієнтами, ефектом самофокусування лазерного променя тощо [2-4]. Однак детальні відомості про характер фізико-хімічної взаємодії у потрібній системі Sn-P-S в науковій літературі недостатні і є істотно суперечливі. З огляду на вищесказане, метою даного дослідження було вивчення фізико-хімічної взаємодії на перерізах потрібної системи Sn-P-S на основі тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, побудова відповідних діаграм стану.

В системі Sn-P-S утворюється ряд бінарних та тернарних сполук. До них належить тернарна сполука $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, що плавиться конгруентно при температурі 1063 K і має поліморфне перетворення при 913 K [5].

В літературі існують відомості, щодо вивчення фазових рівноваг на перерізах $\text{SnS}_2\text{-PS}$, $\text{SnS-P}_2\text{S}_4$ [5]. Також вивчено область гомогенності тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в системі $\text{SnS}_2\text{-PS}$ та на ділянці $\text{SnS-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Авторами [5] досліджено фізико-хімічну взаємодію в системі Sn-P-S та побудовано ізотермічний переріз при температурі 770 K. Дані відносно

квазібінарних перерізів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-S}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Sn}$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Sn}_3\text{P}_4$ у літературі відсутні.

Для дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії в системах за участю тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ синтезували 49 сплавів всередині досліджуваного трикутника. Склад сплавів та їх розташування на концентраційному трикутнику наведено на рис.1. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони знаходилися на квазібінарних перерізах $\text{S-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (система I), $\text{Sn-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (система II), $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (система III), щоб було можливим встановити область гомогенності тернарної сполуки.

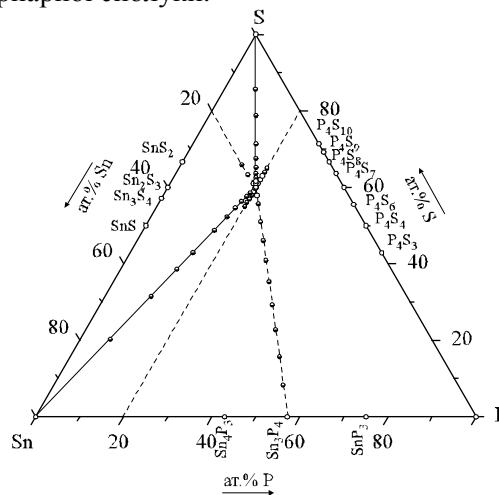


Рис. 1. Розташування синтезованих сплавів на концентраційному трикутнику потрібної системи Sn-P-S

Синтез проводили з простих речовин високої чистоти (олово ОВЧ-000 (0.99995), сірка Ос.ч. 16-3 (0.9998), фосфор – Ос.ч. 9-3 (0.99993)) у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах, використовуючи прямий

однотемпературний метод. Компонівку вихідних речовин здійснювали з точністю до 1×10^{-3} г на аналітичних терезах AD-200. Режим синтезу підбирали на основі відомих Т-х діаграм стану квазібінарних перерізів потрібної системи Sn-P-S [5-7]. Максимальна температура синтезу складала 1120 К. При максимальній температурі зразки витримували протягом 72 год., всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому стані, що забезпечувало повноту проходження хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження здійснювали із швидкістю 50 К/ год.

Одержані зразки досліджувались методами диференціального термічного аналізу (ДТА) за кривими нагрівання (комбінована ХА термопара, швидкість нагріву 6–8 К/хв, точність визначення – ± 5 К) та рентгенівського фазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, Cu K α – випромінювання, Ni - фільтр, швидкість сканування кута 2θ – $0.5 \div 1$ град./хв.) [8-12]. За результатами ДТА та РФА побудовано відповідні діаграми стану систем I–III, а також Т-х діаграму в області існування сполуки Sn₂P₂S₆ на перерізі “Sn₄P”–“PS₄”.

Діаграми стану систем S–Sn₂P₂S₆ (система I) і Sn–Sn₂P₂S₆ (система II) відносяться до евтектичного типу із виродженою евтектикою в точці плавлення елементарного компонента (рис.2, 3).

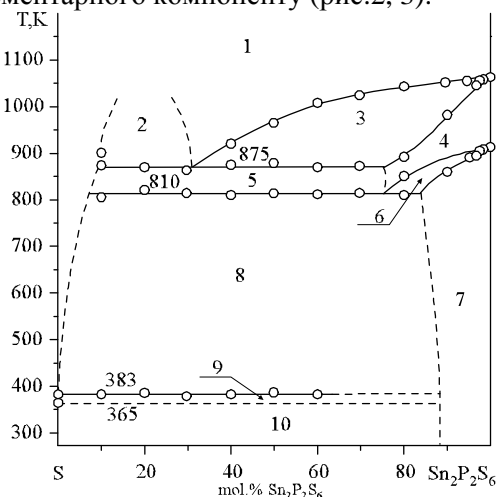


Рис. 2. Діаграма стану систем S–Sn₂P₂S₆

- | | | |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 – L; | 4 – α' ; | 7 – α ; |
| 2 – L ₁ + L ₂ ; | 5 – L + α' ; | 8 – L + α ; |
| 3 – L + α' ; | 6 – $\alpha' + \alpha$; | 9 – $\gamma' + \alpha$; |
| | | 10 – $\gamma + \alpha$ |

В системах I та II утворюються граничні тверді розчини: $\alpha - i \alpha'$ – на основі нтм та втм гексагігіподифосфату стануму (відповідно). В інтервалі концентрацій 9–31 мол. % Sn₂P₂S₆ (система I) та 12–40 мол. % Sn₂P₂S₆ (система II) спостерігається розшарування у рідкій фазі.

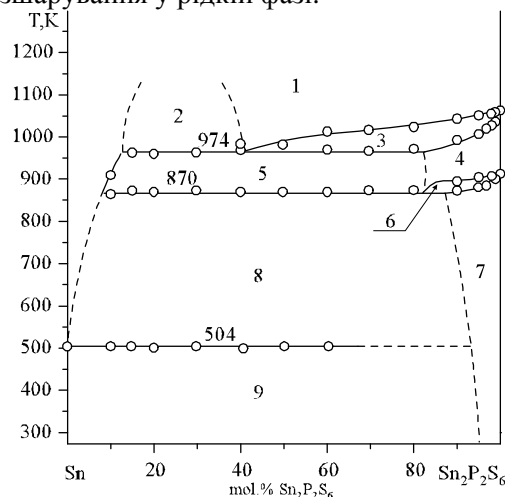


Рис. 3. Діаграма стану системи Sn–Sn₂P₂S₆

- | | | |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| 1 – L; | 4 – α' ; | 7 – α ; |
| 2 – L ₁ + L ₂ ; | 5 – L + α' ; | 8 – L + α ; |
| 3 – L + α' ; | 6 – $\alpha' + \alpha$; | 9 – $\beta + \alpha$; |

Евтектичні неваріантні процеси в системах I та II $L \leftrightarrow \alpha + \gamma'$ і $L \leftrightarrow \beta + \alpha$ проходять при температурах 383 К та 504 К відповідно; монотектичні неваріантні процеси $L \leftrightarrow L + \alpha'$ та $L \leftrightarrow L + \alpha'$ відбуваються в інтервалі концентрацій 9–75 мол. % Sn₂P₂S₆ при температурі 875 К (система I) та 12–82 мол. % Sn₂P₂S₆ при 974 К (система II). Поліморфне перетворення Sn₂P₂S₆ в межах області гомогенності реалізується з пониженням температури в сторону збагачення вмісту елементарного компонента від 908 до 810 К (система I) та від 908 до 870 К (система II), з проходженням евтектоїдних неваріантних процесів $\alpha' \leftrightarrow \alpha + \gamma'$ та $\alpha' \leftrightarrow \alpha + \beta$ відповідно.

Ендотермічні ефекти для сплавів всередині системи S–Sn₂P₂S₆, які відповідають поліморфному перетворенню низько-температурної ромбічної у високо-температурну моноклінну модифікацію сірки, нами не спостерігалися, що, імовірно, пов'язано із незначною різницею у значеннях температур евтектичного і поліморфного перетворень і їх накладанням один на одного.

Ширина α' - та α -граничних твердих розчинів в при температурі нонваріантних процесів не перевищує 23 і 17 мол. % (система I) та 18 і 8 мол. % (система II) відповідно, з пониженням температури зменшується.

Діаграма стану квазібінарного перерізу Sn_3P_4 - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ системи Sn-P-S представлена на рис. 4.

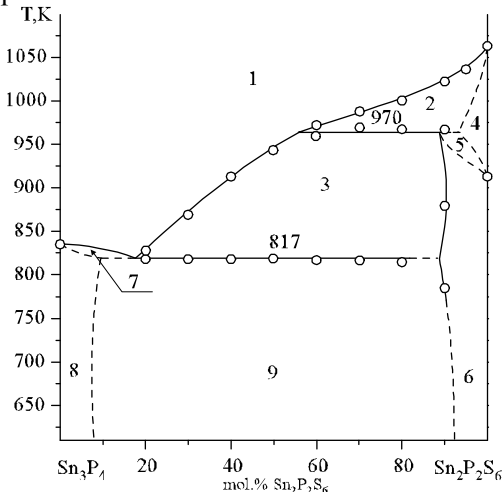


Рис. 4. Діаграма стану системи Sn_3P_4 - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

- | | | |
|---------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 – L; | 4 – α' ; | 7 – L + δ ; |
| 2 – L + α' ; | 5 – $\alpha' + \alpha$; | 8 – δ ; |
| 3 – L + α ; | 6 – α ; | 9 – $\delta + \alpha$; |

В системі утворюються граничні тверді розчини: α - на основі нтм- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, α' - втм- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, δ – на основі бінарної сполуки Sn_3P_4 . Система Sn_3P_4 - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ характеризується евтектичним типом взаємодії. Евтектичний нонваріантний процес $L \leftrightarrow \beta + \alpha$ відбувається при 817 К. Ликвідус системи складається із гілок первинних кристалізацій α' , α та δ -кристалів. Наявність поліморфізму сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ускладнює фізико-хімічну взаємодію в системі. Так, у підликвідусній частині при 970 К відбувається метатектичний нонваріантний процес $L + \alpha' \leftrightarrow \alpha$. Збільшення в сплавах концентрації Sn_3P_4 підвищує температуру поліморфного перетворення від 908 К до 970 К.

На діаграмі стану присутні дві нонваріантні точки з координатами: 56 мол. % $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, 970 К (метатектичний процес $L + \alpha' \leftrightarrow \alpha$) та 18 мол. % $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, 817 К (евтектичний процес $L \leftrightarrow \beta + \alpha$). За результатами РФА зразків, відпалених при 473 К, встановлено, що ширина граничних твердих розчинів на основі вихідних

компонентів не перевищує 8 мол. %, при температурі гомогенізуючого відпалу.

Методами ДТА та РФА досліджено область гомогенності тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 5) на політермічному перерізі " Sn_4P "-" PS_4 ".

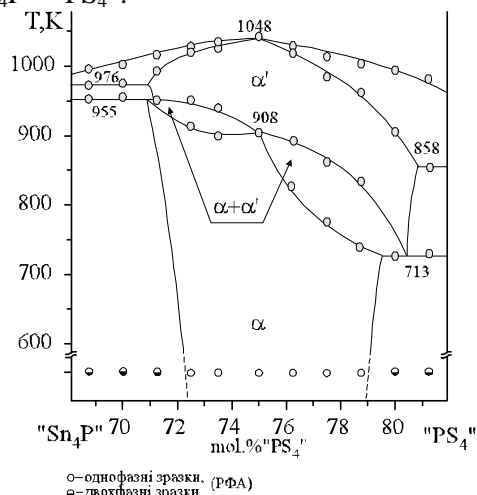


Рис. 5. Область існування сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на перерізі " Sn_4P "-" PS_4 "

Область гомогенності $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, встановлена за результатами ДТА [12, 13], характеризується значною протяжністю при температурах нонваріантних рівноваг: до 7 мол. % при 976 К та 858 К. При температурі гомогенізуючого відпалу (473 К) зменшується до 6.25 мол. %, за даними РФА [12, 13]. Поліморфне перетворення в межах області гомогенності реалізується з пониженням температури в бік зменшення вмісту Сульфуру, від 908 до 713 К, а в бік збільшення вмісту Стануму з підвищенням температури від 908 до 955 К.

Таким чином, методами ДТА та РФА досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у системах на основі тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: S- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, Sn- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, Sn_3P_4 - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Встановлено, що системи S- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, Sn- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ належать до евтектичного типу з виродженою евтектикою в точці плавлення елементарного компонента (S, Sn відповідно) та розшаруванням у рідкій фазі, система Sn_3P_4 - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – до евтектичного. Побудовано відповідні діаграми стану систем. Встановлено концентраційні поля області існування тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на перерізі " Sn_4P "-" PS_4 ". Визначені концентраційні межі області гомогенності $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можуть бути

використані при створення надійної наукової основи для одержання монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з оптимальними властивостями шляхом варіювання концентрації вихідних елементарних складових.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України - НДР Ф40/215-2012.

Література

1. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводников и диэлектрических материалов. – М.: Высшая школа, 1990. – 424 с.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.П., Ковач А.П. Тройная система Sn-P-S // Украинский химический журнал. – 1992. – т.58, №3. – С.216-219.
6. 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.
7. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.П., Ковач А.П., Ткаченко В.И. Исследование физико-химического взаимодействия в системе $\text{SnS}_2\text{-PS}$ 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.
8. Берг Л.Г. Введение у термографию. – М.: – Наука, 1969. – 395 с.
9. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм: пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
10. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
11. Nolze G., Kraus W. PowderCell 2.0 for Windows // Powder Diffraction. – 1998. – V.13, No4. – P.256-259.
12. Приц І.П., Сідей В.І., Милян П.М., Погодін А.І. Дослідження концентраційних меж області гомогенності фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у потрійній системі Sn-P-S // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". – 2011. – № 2(26). – С. 41-43.
13. Приц І.П., Сідей В.І., Малаховська-Росоха Т.О., Милян Ж.І., Милян П.М., Кохан О.П., Макауз І.І., Погодін А.І. Дослідження областей гомогенності фаз $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ у потрійних системах $\text{Sn-P-S}(\text{Se})$ // X Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» Харків, 06-09 грудня 2011р. – С. 65.

PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEMS BASED ON $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ TERNARY COMPOUND

Malakhovska-Rosokha T.A., Kokhan A.P., Pogodin A.I., Sevryukov D.V., Makauz I.I.

Phase equilibria in the $\text{S-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (I), $\text{Sn-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (II), and $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (III) systems have been studied by differential thermal analysis and power X-ray diffraction. Systems I–III have been found to have eutectic interactions.