

ТЕНЗИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

В.В.Бунда¹, С.М.Гасинець², М.І.Гурзан³,
О.А.Микайло³

¹Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права
Ужгород, 88000

²Ужгородське відділення оптоінформатики ІПРІ НАН України, вул. Замкові сходи, 4а
Ужгород, 88000

³Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46,
Ужгород, 88000

e-mail: oksana@univ.uzhgorod.ua

Досліджувалися залежності тиску насичених парів напівпровідника-сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (гексатіогі-подифосфата олова) в інтервалі температур 500-1500 К. Уточнені області фазових перетворень даної сполуки. Показано, що в інтервалі температур 500-699 К термічна дисоціація проходить з утворенням сполуки SnS , а в інтервалі 699-930 К – з утворенням SnS_2 .

Рекомендовано технологічні режими вирощування монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом ХТР (хімічних транспортних реакцій).

Вступ

Кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (гіпотіоди-фосфата олова) володіють яскраво вираженими сегнетоелектричними властивостями [1], що викликає глибоке та всебічне їх вивчення. Для розроблення технологічних умов отримання цих кристалів із відтворюваними властивостями необхідно мати Р-Т-х діаграми стану квазібінарного перерізу, на якому утворюється розглядувана потрійна сполука. Відносно характеру утворення сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в літературі існують суперечливі відомості [2-5]. Так, автори [2,3] вивчали діаграму стану системи SnS_2 -PS і встановили, що ця сполука плавиться із відкритим

пологим максимумом при температурі 1063 К і зазнає поліморфне перетворення при 880 - 913 К у межах області гомогенності. В той же час автори [4,5] на підставі проведених комплексних фізико-хімічних досліджень роблять висновок про інконгруентний характер плавлення даної сполуки.

Методика експерименту

З метою оптимізації умов одержання кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ було проведене детальне вивчення залежності тиску насичених парів цієї речовини у інтервалі температур 500-1150 К із використанням кварцевого нуль-манометру типу Бурдона із плоскою мембраною. В якості вихідних матеріалів використовувалися кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ розмірами 1-2 мм, одержані методом хімічних транспортних реакцій (в якості транспортного агента використали SnI_4). Загальна наважка для дослідження складала 3.5 г. Температуру у робочому об'ємі печі вимірювали Pt-Pt/Rh термопарами з допомогою потенціометра Р 348 з точністю ± 0.5 К. Контроль за відхиленням зв'язаного з мембраною кварцевого штоку здійснювали за допомогою катетометра КМ-8. Чутливість манометра ± 0.5 гПа.

Результати досліджень приведені на рис. 1. Як бачимо, залежність $\lg P-f(1/T)$ має складний характер.

Результати та обговорення

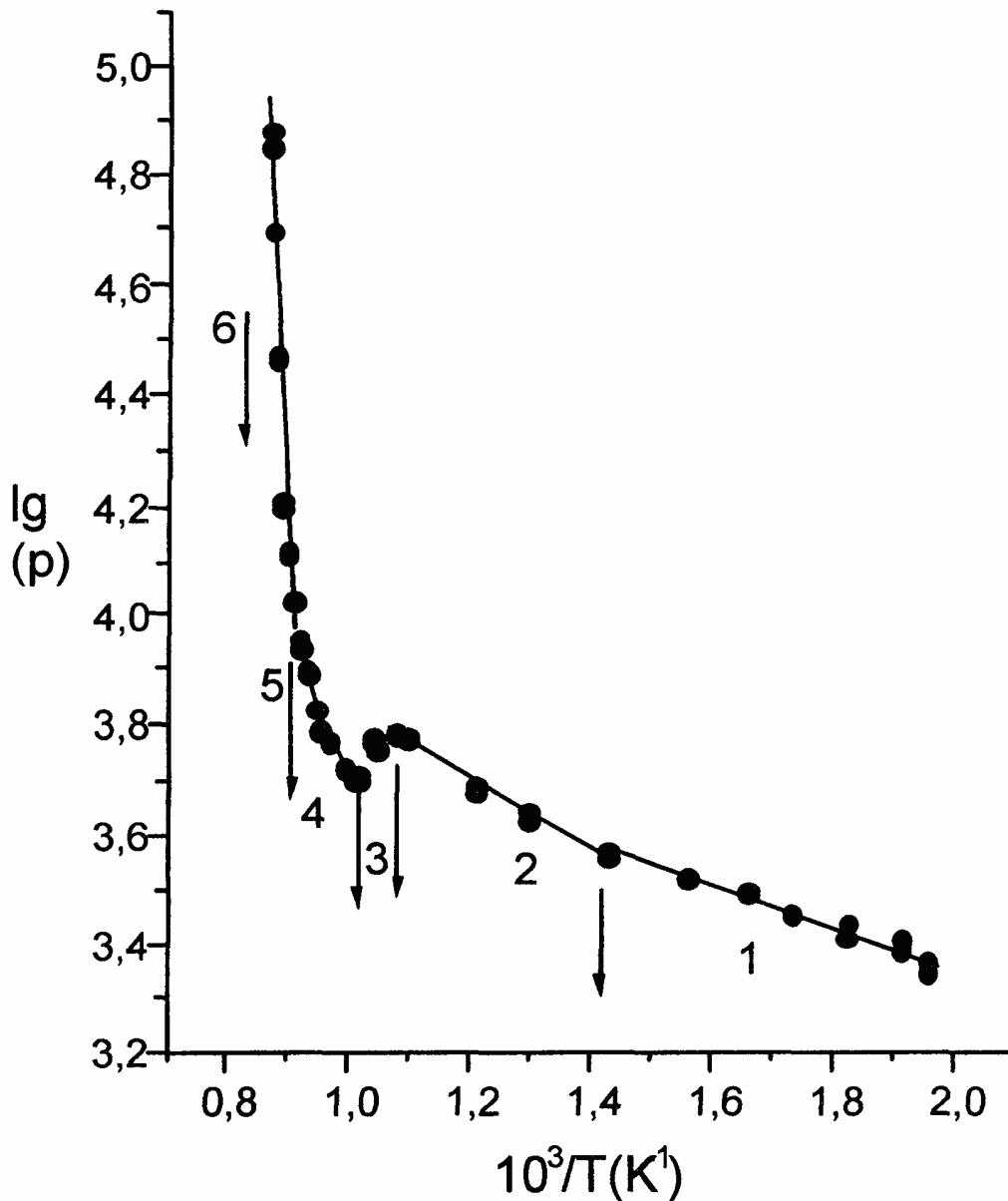


Рис.1 Температурна залежність тиску насиченої пари $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

До температури 930 К спостерігаються дві лінійні ділянки, що відповідають різним механізмам термічної дисоціації означеної сполуки. У інтервалі температур 930-982 К відбувається спад тиску пари, після чого-різке зростання (ділянки 4-6). Наявні в літературі дані [2-8], дають можливість судити про природу процесів на ділянках 1-6. Так, характер процесів на ділянці 1 можна пояснити результатами викладеними в [7], де наведені дані досліджень термічного

випаровування сполуки до 730 К. Встановлено, що основними іонами що зафіксовані в мас-спектрі пари над $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є іони P_4S_3^+ та SnS^+ . На ділянці 2 домінує інший механізм термічної дисоціації означеної сполуки. Як показали термогравітометричні дослідження [8] дисоціація $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ відбувається по такому механізму: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 \rightarrow 2\text{SnS}_2 + \text{P}_2\text{S}_2$. Наступні фазові рівноваги можна пояснити за допомогою діаграми стану системи $\text{SnS}_2\text{-PS}$ [2,3],

порівнюючи температури нон - і моноваріантних рівноваг цієї системи із точками зламу одержаної залежності $\lg P-f(1/T)$. Згідно [2,3] при температурі 980 К проходить утворення по перитектичній реакції потрійної сполуки $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$. Виходячи з цього, спад тиску на інтервалі температур 930-982 К обумовлений, ймовірно, особливостями фазової рівноваги із участю сполуки $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$. При подальшому підвищенні температури на температурній залежності тиску насиченої пари (рис.1) спостерігаються ще три лінійні ділянки [4-6]. Ділянка 4 (982 - 1050 К) - область первинної кристалізації $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а ділянка 5 (1050 - 1115 К) зумовлена плавленням, утвореного раніше внаслідок термічної дисоціації, сульфіда олова (SnS). Тиск насичених парів при плавленні $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (1050 К) складає 6200 Па. Двофазна рівновага LV досягається при температурі 1115 К, а тиск насичених парів при цьому - 13300 Па. Порівняно низьке його значення в означеній точці свідчить про перспективність методу напрямленої кристалізації розплаву для вирошування кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Слід відмітити, що згідно [5] температура переходу від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ трьохфазних рівноваг $(\text{SnS}_2)\text{LV}$ і $(\text{SnS})\text{LV}$ до двофазної рівноваги LV не перевищує 1150 К, а в даному випадку двофазна рівновага LV

досягається при 1115 К, що, ймовірно, зумовлено різною швидкістю нагріву зразків. З іншого боку, при екстраполяції ділянка 2 перетинається із ділянкою 5 (рис.1) при температурі 1069 К, що цілком задовільно узгоджується із температурою плавлення $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - 1063 ± 5 К [2,3]. Однак, як впливає з залежності $\lg P-f(1/T)$ (рис.1) при цій температурі ще спостерігається трьохфазна рівновага $(\text{SnS})\text{LV}$. Порівняльний аналіз отриманих результатів із приведеними літературними даними [2,8] дає можливість встановити природу продуктів термічної дисоціації $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та послідовність фазових рівноваг, що спостерігаються при цьому на ділянках 1-6: $(\text{SnS})\text{CV}$ - $(\text{SnS})(\text{SnS}_2)\text{CV}$ - $(\text{SnS})(\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8)\text{CV}$ - $(\text{SnS})\text{CLV}$ - $(\text{SnS})\text{LV}$ - LV, де C - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Залежності $\lg P-f(1/T)$, що відповідають прямолінійним ділянкам, розраховували методом найменших квадратів із застосуванням сервісних комп'ютерних програм системи 'Easyplo'. Температурні залежності тиску насичених парів для ділянок 1,2, 4,5 описуються рівняннями $\lg P_{i(\text{нас})} = -A_i/T + B_i$, де A_i та B_i - відповідні константи, а $i = 1,2, 4,5$. Теплоти випаровування для означених ділянок розраховували за допомогою рівняння Клаузіуса - Клапейрона, їхні значення та величини параметрів A_i та B_i приведені у табл. 1.

Табл. 1

№	A_i	B_i	$-\Delta H_i$ (кДж моль ⁻¹)
1	0, 805± 0.005	4, 844± 0.004	7, 32 ± 0.15
2	1, 470± 0.002	5, 694± 0.005	12, 23 ± 0.1
3	3, 530± 0.005	7, 490± 0.007	29, 35± 0.25
4	12, 702 ± 0.010	16, 203± 0.02	105, 59± 0.

Відзначимо, що ці дані якісно узгоджуються із результатами дослідження термічної стійкості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [6], де на дериватограмах чітко видно чотири характерні області.

Одержані результати тензіметричних досліджень мають практичне значення для розробки умов вирошування кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом ХТР, оскільки дають можливість визначити температурний інтервал, відповідний

одному з механізмів термічної дисоціації сполуки. Аналізуючи основні критерії вирощування монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом ХТР та порівнюючи їх із

одержаною залежністю $\lg P-f(1/T)$ приходимо до висновку, що інтервал температур 699-930 К (ділянка 2, рис.1) є оптимальним.

Висновок.

Підтверджено складний характер термічної дисоціації сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Показано, що в інтервалі температур 500-699 К термічна дисоціація $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проходить з утворенням сполуки SnS , а в інтервалі 699 – 930 К - з утворенням SnS_2 .

Встановлено оптимальний температурний інтервал для вирощування монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом ХТР.

1. Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица. - Львов: Выща школа, 1994.-262 с.
2. Поторий М. В., Приц И. П., Ворошилов Ю.В. Характер образования гексатио-(селено) гиподифосфатов олова и свинца и выращивание их монокристаллов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1990. - т. 26, № 11.- с. 2363 -2366.
3. Ворошилов Ю. В., Поторий М. В., Приц И. П., Ковач А.П., Ткаченко В. И. // Исследование физико-химического взаимодействия в системе SnS_2 - PS и область гомогенности $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. - В сб. науч. трудов: Получения и свойства сложных полупроводников. -Киев, УМКВО, 1991 г., с. 43.
4. Шарпата Г. А., Нипан Г. Д., Михайло О. А., Высочанский Ю. М., Корольчук О. Л. Фазовые превращения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

5. //Изв. РАН. Неорганические материалы. - 1992. - т. 28, №1.- с. 25-30.
5. Михайло О. А. Термодинамічні та спектроскопічні дослідження стійкості кристалічної ґратки сполук $\text{Me}_2\text{P}_2\text{X}_6$ ($\text{Me}=\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Mn}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) Автореф. дис. канд.-фіз.-мат. наук.- Ужгород, 1994.-15с.
6. Бунда В. В., Михайло О. А., Гурзан М. И. Термическая устойчивость и кинетика диссоциации монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Журнал физической химии.-1989.-т. 63, 3,с. 1668-1670.
7. Шаркань И. П., Довгошей Н. И., Фирцак Ю. Ю., Микуланинец С. В., Гурзан М. И. Исследования термического испарения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1981. - т. 17, № 4.- с. 731-732.
8. M. Shulte - Kellinghaus M. and V. Kramer. Ttermogravimetric investigations of some thioorthophosphates and thiohypodiphosphates. //Thermochemica Acta. - 1978.-v. 27.-p. 141-149.

THE TENZIMETRICAL INVESTIGATIONS OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTALS

V.V. Bunda ¹, S.M. Gasinets ², M.I. Gurzan ³, O.A. Mykajlo ³

¹ Uzhgorod state Institute of Information science, economics and law
Uzhgorod, 88000

² Uzhgorod department Institute of optical information IPRI NASU
Uzhgorod, 88000

³Uzhgorod Nationale University, str. Pidgirna, 46, Uzhgorod, 88000
e-mail:oksana@univ.uzhgorod.ua

The temperature studies of saturated vapour pressure in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric-semiconductors in the temperature range of 500-1500 K were carried out. The phase transition regions on the T-x phase diagram were specified. It has been shown that the thermal dissociation at temperatures 500-699 K is accompanied with formation of SnS compound and at temperatures 699- 930 K is accompanied with formation of SnS_2 compound . The growing conditions for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals with vapour transport technique were defined.