

УДК 544.013:(546.81+546.185+546.221)

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНОГО СЕЛЕНІДУ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Сідей В.І., Малаховська-Росоха Т.О., Кохан О.П., Погодін А.І., Милян П.М.

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

Протягом останніх десятиліть в сучасному матеріалознавстві спостерігається стійкий інтерес до складних халькогенідів стануму $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ як перспективних функціональних матеріалів з електрооптичними та пірокоефіцієнтами, ефектом самофокусування лазерного променя тощо [1-4]. Парадоксальним у цьому відношенні фактом є відсутність в науковій літературі надійних і детальних відомостей щодо характеру фізико-хімічної взаємодії у потрійних системах Sn–P–S(Se).

З огляду на вищесказане, головною метою цієї нашої роботи було дослідження фазових рівноваг у системах на основі тернарного селеніду $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

В роботі [5] за результатами досліджень 45 сплавів по перерізах SnSe_2 –PSe, SnSe – P_2Se_4 , SnSe –PSe, SnSe_2 – P_2Se_5 , Sn_3P_4 –PSe, Sn_3P_4 –SnSe, Sn_3P_4 – SnSe_2 та ін. досліджено фазові рівноваги в потрійній системі Sn–P–Se та побудовано ізотермічний переріз при 770 К. В потрійній системі Sn–P–Se утворюється одна тернарна сполука $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, що знаходиться в рівновазі із SnSe_2 , SnSe, P, Se та фосфороселенідами. Система Sn–P–Se триангулюється на квазіпотрійні системи Sn–SnSe– Sn_3P_4 ; SnSe– Sn_3P_4 –P; SnSe–P– $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$; SnSe– $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – SnSe_2 ; SnSe_2 – $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ –Se; Se– $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – P_4Se_{10} ; P_4Se_{10} – $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – P_4Se_4 ; P_4Se_4 – $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ –P [5].

Із врахуванням даних роботи [5], для подальшого дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії в потрійній системі Sn–P–Se на основі тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ всередині концентраційного трикутника синтезували 59 сплавів (склад сплавів та їх розташування на концентраційному трикутнику наведено на рис. 1). Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони лягали на

квазібінарні перерізи Se– $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, Sn– $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, Sn_3P_4 – $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, SnSe– $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, а також, щоб було можливим встановити фазові поля існування тернарної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Вихідними компонентами у процесі виконання роботи були прості речовини наступної чистоти: олово ОВЧ-000, селен ОСЧ 17-3, фосфор – ОСЧ 9-3.

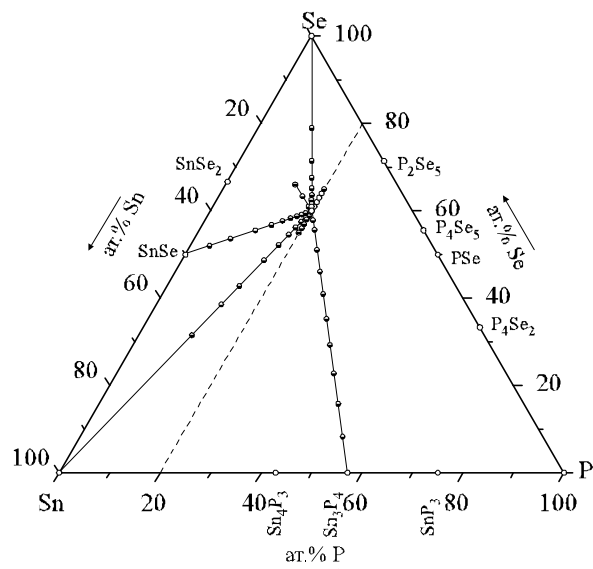


Рис. 1. Розташування синтезованих сплавів на концентраційному трикутнику потрійної системи Sn–P–Se

Синтез сплавів проводили 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.

Одержані зразки досліджувались методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізу (технічні деталі досліджень були

описані нами раніше [6,7]). За результатами ДТА та РФА побудовано відповідні діаграми стану систем, а також мікро Т-х діаграми.

Система SnSe–Sn₂P₂Se₆. Діаграма стану системи SnSe–Sn₂P₂Se₆, побудована за результатами ДТА та РФА, наведена на рис. 2. Дана система характеризується евтектичним типом взаємодії, який відбувається при температурі 920 К (L ↔ β' + α). В системі утворюються граничні тверді розчини: α – на основі тернарної сполуки Sn₂P₂Se₆, β – на основі низькотемпературної модифікації нтм-SnSe, β' – високо температурної модифікації втм-SnSe. Наявність поліморфізму SnSe ускладнює фізико-хімічну взаємодію в системі. Так, у підсолідусній частині при 885 К відбувається перитектоїдний неваріантний процес β' + α ↔ β. Збільшення в сплавах концентрації Sn₂P₂Se₆ підвищує температуру поліморфного перетворення від 808 до 885 К.

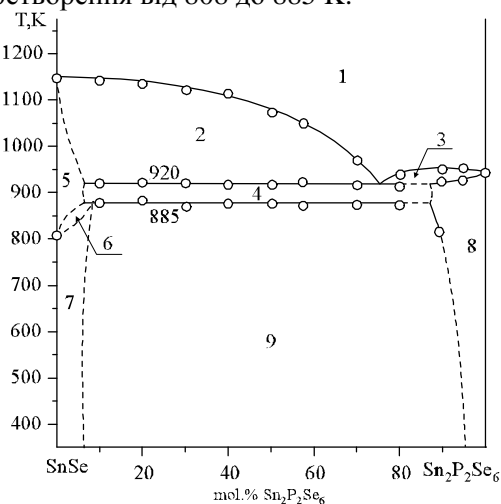


Рис. 2. Діаграма стану системи SnSe–Sn₂P₂Se₆

1 – L; 4 – β' + α; 7 – β;
2 – L + β'; 5 – β'; 8 – α;
3 – L + α; 6 – β + β' 9 – α + β

На діаграмі стану присутні дві неваріантні точки з координатами: 8 мол. % SnSe, 885 К (перитектоїдний процес β' + α ↔ β) та 76 мол. % Sn₂P₂Se₆, 920 К (евтектичний процес L ↔ β' + α).

За результатами РФА зразків, відпалених при 473 К, встановлено, що ширина граничних твердих розчинів α і β при температурі гомогенізуючого відпалу не перевищує 4 і 7 мол. % відповідно.

Система Se–Sn₂P₂Se₆. Система відноситься до перитектичного типу взаємодії (IV-й тип діаграм стану за Розебомом) і характеризується утворенням широкої області граничних твердих розчинів на основі тернарної сполуки Sn₂P₂Se₆ (рис. 3). У квазіподвійній системі Se–Sn₂P₂Se₆ утворюються тверді розчини: α- на основі тернарної сполуки Sn₂P₂Se₆, а також γ- на основі Se. Солідус системи утворюють гілки первинних виділень α- і γ-кристалів, які перетинаються в неваріантній перитектичній точці з координатами 6 мол. % Sn₂P₂Se₆, 825 К, яка характеризується проходженням неваріантного перитектичного процесу L + α ↔ γ.

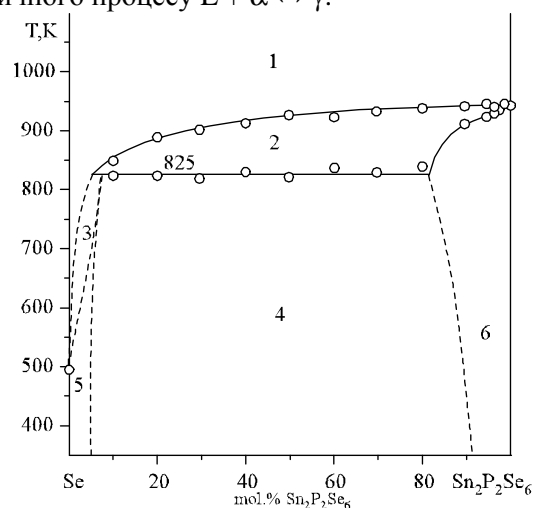


Рис. 3. Діаграма стану системи Se–Sn₂P₂Se₆

1 – L; 3 – L + γ; 5 – γ;
2 – L + α; 4 – γ + α; 6 – α

Неваріантний перитектичний процес L + α ↔ γ в інтервалі концентрацій 8–82 мол. % Sn₂P₂Se₆ відбувається із повним вичерпанням розплаву L (надлишок кристалів α), що призводить до появи, нижче за температуру перитектичної горизонталі двофазної області співіснування кристалів α+γ. В інтервалах концентрацій 5–8 мол. % Sn₂P₂Se₆ перитектичний процес проходить із повним вичерпанням α-кристалів (надлишок L), що, у свою чергу, призводить до появи двофазної області L+γ.

Ширина граничних твердих розчинів при температурах наявних неваріантних процесів становить: при температурі перитектичного перетворення 825 К – α до 22 мол.%, γ до 8 мол.%. Пониження температури призводить до звуження

областей взаємної розчинності: α до 8 мол.%, γ до 3 мол.%

Система Sn–Sn₂P₂Se₆. Діаграма стану системи Sn–Sn₂P₂Se₆ (рис. 4) відноситься до евтектичного типу із виродженою евтектикою в точці плавлення олова. В системі утворюються граничні тверді розчини: α – на основі тернарної сполуки Sn₂P₂Se₆. Ліквідус системи утворює гілка первинної кристалізації α -граничних твердих розчинів. В інтервалі концентрацій від 8 до 43 мол. % Sn₂P₂Se₆ спостерігається розшарування у рідкій фазі.

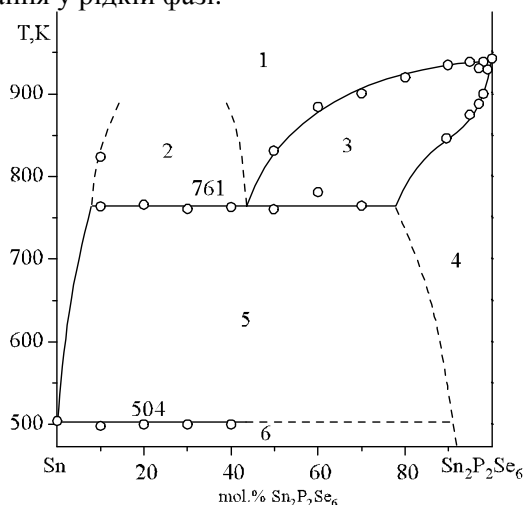


Рис. 4. Діаграма стану системи Sn–Sn₂P₂Se₆

1 – L; 2 – L₁ + L₂; 3 – L + α ; 4 – α ; 5 – L + α ; 6 – σ + α ;

В системі Sn–Sn₂P₂Se₆ проходять наступні нонваріантні процеси: евтектичний $L \leftrightarrow \sigma + \alpha$ при 504 К; монотектичний $L \leftrightarrow L + \alpha$ відбувається в інтервалі концентрацій від 8 до 78 мол. % Sn₂P₂Se₆ при 761 К.

Ширина α -граничних твердих розчинів при температурі нонваріантних процесів не перевищує 18 та 10 мол. % відповідно, з пониженням температури зменшується.

Система Sn₃P₄–Sn₂P₂Se₆. Діаграму стану системи Sn₃P₄–Sn₂P₂Se₆, побудовано за результатами ДТА та РФА наведено на рис. 5. Дана система характеризується евтектичним типом взаємодії. В системі утворюються граничні тверді розчини: ϵ – на основі бінарної сполуки Sn₃P₄ і α – на основі тернарної сполуки Sn₂P₂Se₆.

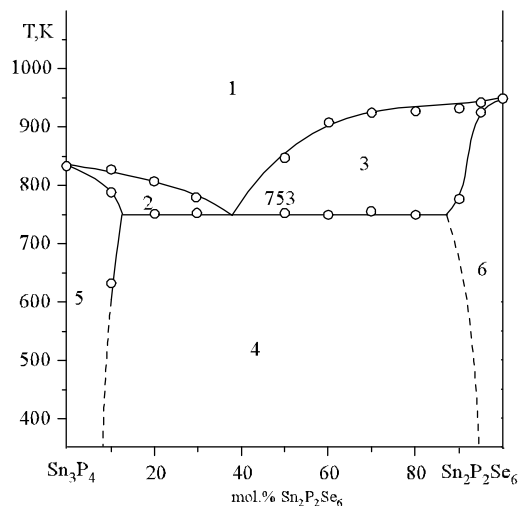


Рис. 5. Діаграма стану системи Sn₃P₄–Sn₂P₂Se₆

1 – L; 2 – L + ϵ ; 3 – L + α ; 4 – ϵ + α ; 5 – ϵ ; 6 – α

Нонваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \epsilon + \alpha$ відбувається при температурі 753 К. Гілки первинної кристалізації сплавів на основі ϵ - і α - кристалів перетинаються в нонваріантній точці з координатами 38 мол. % Sn₂P₂Se₆, 753 К. За результатами РФА зразків, відпалених при 473 К, встановлено, що ширина граничних твердих розчинів вихідних компонентів при температурі гомогенізуючого відпалу не перевищує 7 мол. %.

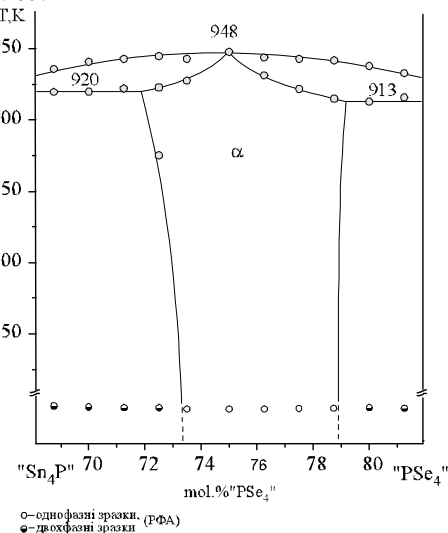


Рис. 6. Мікродіаграма стану системи “Sn₃P₄”– “PSe₄” в області існування Sn₂P₂Se₆

Мікро-Т-х діаграма існування Sn₂P₂Se₆. Методами ДТА та РФА досліджено область гомогенності тернарної сполуки Sn₂P₂Se₆ (рис. 6) на політермічному перерізі

“Sn₄P”–“PSe₄” потрійної системи Sn–P–Se. Для визначення області гомогенності тернарної сполуки синтезовано зразки з концентраційним інтервалом 1.25 мол. % з простих речовин олово, фосфор, селен. Область гомогенності Sn₂P₂Se₆ характеризується значною протяжністю при температурі неваріантної рівноваги: до 7 мол.% при 920 К, за результатами диференційного термічного аналізу.

При температурі гомогенізуючого відпаду (473 К) область гомогенності зменшується і складає 5.25 мол.%, за даними рентгенівського фазового аналізу. Максимальна температура ліквідусу на даному політермічному перерізі співпадає з стехіометричним складом Sn₂P₂Se₆. Кривизна ліквідусу є незначною, що свідчить про суттєву дисоціацію тернарної сполуки у розплаві.

Висновки

1. Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у системах на основі тернарної сполуки Sn₂P₂Se₆: Se–Sn₂P₂Se₆, Sn–Sn₂P₂Se₆, Sn₃P₄–Sn₂P₂Se₆, SnSe–Sn₂P₂Se₆.

2. Встановлено концентраційні поля області гомогенності Sn₂P₂Se₆ та побудовано мікро-Т-х діаграму по перерізу “Sn₄P”–“PSe₄”. Визначені концентраційні межі області гомогенності тернарного селеніду Sn₂P₂Se₆ можуть бути використані при створення надійної наукової основи одержання монокристалів Sn₂P₂Se₆ 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. Carpentier C., Nitsche R. Ferroelectricity in Sn₂P₂S₆ // Mater. Res. Bull. – 1974. – V.9. – P. 1097-1100.
2. Say A., Mys O., Adamenko D., Grabar A., Vysochanskii Y., Kityk A., Vlokh R. Critical exponents of phase transition in ferroelectric Sn₂P₂S₆: comparison of optical and dilatometric data // Phase Transitions. – 2010. – V.83. – P. 123-139.
3. Olega A., Salazar A., Kohutych A.A., Vysochanskii Yu.M. Critical behavior near the Lifshitz point in Sn₂P₂(Se_xS_{1-x})₆ ferroelectric semiconductors from thermal diffusivity measurements // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – V. 23. – P.025902-1–025902-8.
4. Vysochanskii Yu., Glukhov K., Fedyo K., Yevych R. Charge transfer and anharmonicity in Sn₂P₂S₆ ferroelectrics // Ferroelectrics. – 2011. – V. 414. – P.30-40.
5. Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системе Sn–P–Se // Украинский химический журнал. – 1988. – т. 5, № 5. – С.457-459.
6. Приц І.П., Малаховська-Росоха Т.О., Кохан О.П., Макауз І.І., Милян Ж.І. Дослідження області гомогенності Sn₂P₂Se₆ у потрійній системі Sn–P–Se // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". – 2011. – № 1(25). – С. 22-25.
7. Приц І.П., Сідей В.І., Милян П.М., Погодін А.І. Дослідження концентраційних меж області гомогенності фази Sn₂P₂Se₆ у потрійній системі Sn–P–S // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". – 2011. – № 2(26). – С. 41-43.

PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEMS BASED ON THE TERNARY SELENIDE Sn₂P₂Se₆

Sidey V.I., Malakhovska-Rosokha T.A., Kokhan A.P., Pogodin A.I., Milyan P.M.

Using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction techniques, the phase equilibria in a series of quasibinary systems based on the compound Sn₂P₂Se₆ have been investigated for the first time; and proper phase diagrams have been built.