

УДК 544.013:(546.81+546.185+546.23)

ДОСЛІДЖЕННЯ ОБЛАСТІ ГОМОГЕННОСТІ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Sn–P–Se

Пріц І.П., Малаховська-Росоха Т.О., Кохан О.П., Макауз І.І., Милян Ж.І.

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

Одним із головних завдань 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. Це, у свою чергу, ставить завдання більш досконалого розуміння механізмів перебігу хімічних реакцій, що лежать в основі методів одержання матеріалів електронної техніки, та стимулює дослідження областей гомогенності сполук перспективних для практичного застосування [1].

Протягом останніх років все більшого значення у напівпровідниковому матеріалознавстві набувають складні халькогенідні речовини – хімічні й структурні аналоги сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, що володіють комплексом цінних фізико-хімічних властивостей: високими електрооптичними та пірокоефіцієнтами, ефектом самофокусування лазерного променя тощо [2-4]. Однак детальні відомості про характер фазових рівноваг у потрійній системі Sn–P–Se та про область гомогенності тернарної фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ або практично відсутні в науковій літературі, або ж істотно суперечливі.

З огляду на вищесказане, головною метою даного етапу дослідження було вивчення потрійної системи Sn–P–Se в околі існування тернарного селеніду $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Детальне вивчення області гомогенності фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ дозволить на наступних етапах наукового дослідження одержувати

монокристалічні зразки вищезгаданої фази з оптимальними властивостями, а також виявити хімічні склади прогнозованих "сингулярних точок" області гомогенності $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6(\text{Se}_6)$.

Для дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у потрійній системі Sn–P–Se в околі існування тернарного селеніду $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ було синтезовано 20 зразків різного вмісту вихідних елементарних компонентів. Характерною особливістю вибору концентрації вихідних компонентів було те, що всі 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–Se [2, 5].

Синтез проводили з елементарних компонентів високої чистоти (олово ОВЧ-000 (0.99995), селен Ос.ч. 17-3 (0.99998), фосфор – Ос.ч. 9-3 (0.99993)) у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах, використовуючи прямий однотемпературний метод. Компоновку вихідних речовин здійснювали з точністю до 1×10^{-3} г на аналітичних терезах АД-200. Режим синтезу підбирали на основі відомих Т-х діаграм стану квазібінарних перерізів потрійної системи Sn–P–Se [2, 5]. Максимальна температура синтезу складала 1020 К. При максимальній температурі зразки витримували протягом 72 годин, всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому стані, що забезпечувало повноту проходження хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження здійснювали із швидкістю 20-30 К/ год.

Одержані зразки досліджувались класичними методами фізико-хімічного аналізу: диференціального термічного (ДТА) (хромель-алюмелеві термопари) [6] і рентгенівського фазового (РФА) (ДРОН-4, Cu K α – випромінювання, Ni – фільтр, швидкість сканування кута 2θ – 0.5 ± 1 град./хв.) аналізів [7-9].

При визначенні температур перетворень, які супроводжуються виділенням або поглинанням малої кількості тепла, використовують один з найбільш чутливих і досконалих методів термічного аналізу – ДТА. При ДТА використовують одночасне нагрівання (охолодження) еталонної і досліджуваної речовин. У цьому випадку в момент фазового перетворення виникає різниця температур між зразком і еталоном, яка фіксується диференціальною термопарою.

Експериментально одержані дифрактограми досліджуваних зразків порівнювались із теоретично розрахованими (для очікуваних фаз кожного зразка) за допомогою програми PowderCell 2.4 [9]. Розрахунок дифрактограм виконувався із врахуванням можливого ефекту текстури. Параметри ґратки розраховувались з високою точністю методом повнопрофільного аналізу дифрактограм (методом Рітвельда) [10] за допомогою програми QUANTO [11], управління якою здійснювалось у автоматичному режимі. Дані розрахунки були використані для встановлення фазового складу зразків (табл.1).

У таблиці 1 подається хімічний склад, температури ендотермічних (крива нагрівання), температури екзотермічних (крива охолодження) ефектів і фазовий склад кожного окремого зразка. Для зручності хімічний склад кожного зразка виражався в індексах хімічної формули Sn $_x$ P $_y$ Se $_z$. На рис. 1 зображені термограми типових зразків системи Sn–P–Se. Дифрактограму типового двофазного зразка системи Sn–P–Se наведено на рис. 2. Область гомогенності тернарної сполуки Sn $_2$ P $_2$ Se $_6$ відповідає складам, що містять єдину фазу і обмежується складами, що відповідають двофазним зразкам (табл.1).

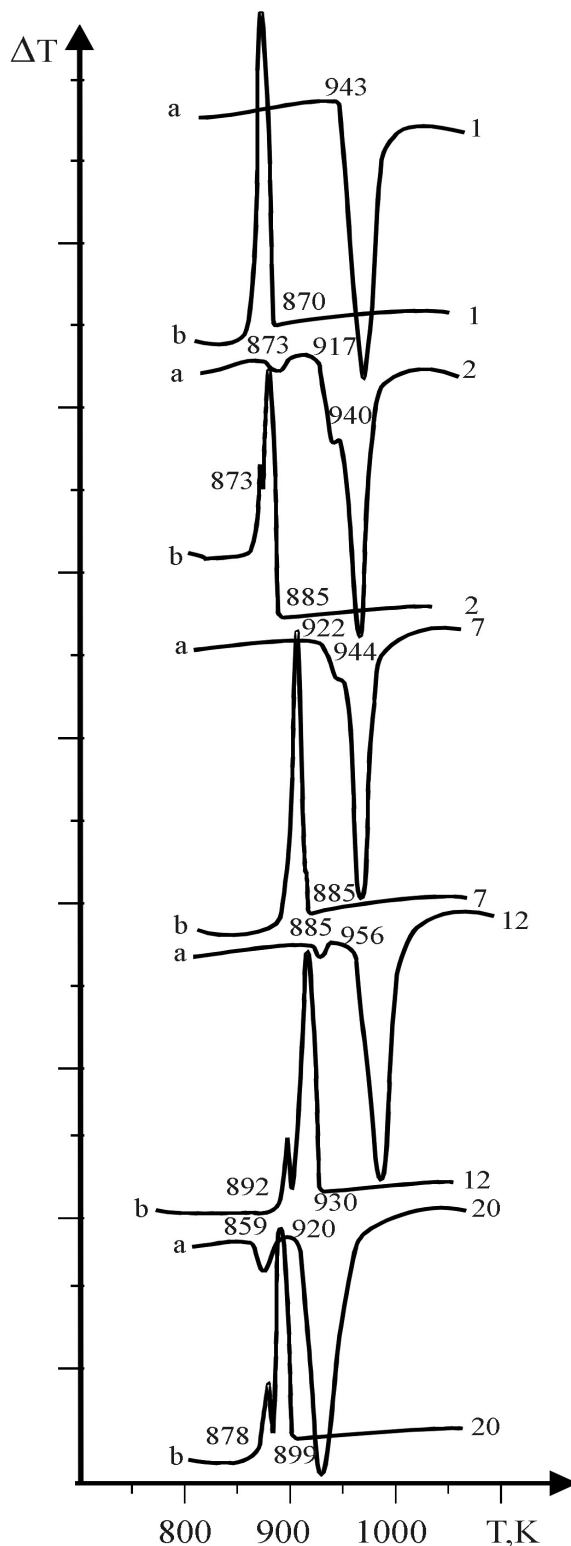


Рис.1 Термограми типових зразків в системі Sn–P–Se (a – крива нагрівання, b – крива охолодження).

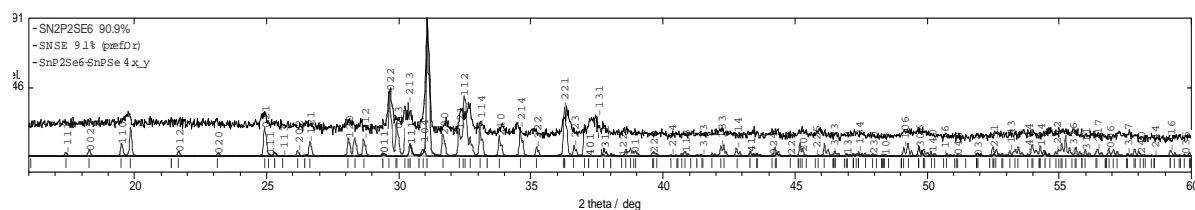


Рис. 2 Дифрактограма двофазного зразка ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 + \text{SnSe}_2$) в системі Sn–P–Se
 (* – видимі рефлекси фази SnSe_2)

Таблиця 1 Результати дослідження зразків системи Sn–P–Se за даними ДТА та РФА

№	Склад	ат.%			Температури ендотермічних ефектів, К	Температури екзотермічних ефектів, К	ФС сплавів
		Sn	P	S			
1	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	20	20	60	943	870	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
2	$\text{Sn}_{2,1}\text{P}_2\text{Se}_{5,9}$	21	20	59	873; 917; 940	873; 885	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
3	$\text{Sn}_{2,2}\text{P}_2\text{Se}_{5,8}$	22	20	58	923; 945	873; 875	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
4	$\text{Sn}_{2,3}\text{P}_2\text{Se}_{5,7}$	23	20	57	927; 949	883; 925	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
5	$\text{Sn}_{2,4}\text{P}_2\text{Se}_{5,6}$	24	20	56	753; 920	859	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
6	$\text{Sn}_{2,5}\text{P}_2\text{Se}_{5,5}$	25	20	55	755; 915	899	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
7	$\text{Sn}_{1,9}\text{P}_2\text{Se}_{6,1}$	19	20	61	922; 944	885	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
8	$\text{Sn}_{1,8}\text{P}_2\text{Se}_{6,2}$	18	20	62	932	922	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
9	$\text{Sn}_{1,7}\text{P}_2\text{Se}_{6,3}$	17	20	63	915; 952	873	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
10	$\text{Sn}_{1,6}\text{P}_2\text{Se}_{6,4}$	16	20	64	913; 941	845	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
11	$\text{Sn}_{1,5}\text{P}_2\text{Se}_{6,5}$	15	20	65	919	946	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
12	$\text{Sn}_{1,99}\text{P}_{1,98}\text{Se}_{5,94}$	20.08	19.98	59.94	885; 956	892; 930	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
13	$\text{Sn}_{1,98}\text{P}_{1,96}\text{Se}_{5,88}$	20.16	19.96	59.88	885; 953	898; 941	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
14	$\text{Sn}_{1,97}\text{P}_{1,94}\text{Se}_{5,82}$	20.25	19.94	59.81	885; 951	864	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
15	$\text{Sn}_{1,98}\text{P}_{1,98}\text{Se}_{5,95}$	19.98	19.98	60.04	901; 958	901; 932	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
16	$\text{Sn}_{1,96}\text{P}_{1,96}\text{Se}_{5,9}$	19.96	19.96	60.08	923; 933; 949	886; 915; 944	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
17	$\text{Sn}_{1,94}\text{P}_{1,94}\text{Se}_{5,85}$	19.94	19.94	60.12	883; 958	889; 925	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe
18	$\text{Sn}_{2,94}\text{P}_2\text{Se}_{9,6}$	20.22	13.76	66.02	857; 904; 929	890; 923	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe_2
19	$\text{Sn}_{2,14}\text{P}_2\text{Se}_{6,46}$	20.16	18.88	61.02	885; 918; 953	894; 919	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe_2
20	$\text{Sn}_{2,44}\text{P}_2\text{Se}_{7,67}$	20.16	16.51	63.33	859; 920	878; 899	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ + SnSe_2

Таким чином, результати термографічного та рентгенофазового досліджень синтезованих зразків є актуальними для детального вивчення області гомогенності тернарного селеніду. Відомості про область гомогенності дозволять одержувати монокристалічні зразки на основі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ оптимальними властивостями.

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

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. 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.
6. Берг Л.Г. Введение у термографию. – М.: – Наука, 1969. – 395 с.
7. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм: пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
8. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
9. Nolze G., Kraus W. PowderCell 2.0 for Windows // Powder Diffraction. – 1998. – V.13, No4. – P.256-259.
10. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. – 1969. – V.2. – P.65-71.
11. Altomare A., Burla M. C., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. G. G., Polidori G., Rizzi R. Quanto: a Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – V.34. – P.392-397.

INVESTIGATION OF THE HOMOGENEITY AREA OF THE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ PHASE IN THE Sn–P–Se TERNARY SYSTEM

Prits I.P., Malakhovska-Rosokha T.A., Kokhan A.P., Makauz I.I., Milyan Zh.I.

The homogeneity area of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ phase in the Sn–P–Se 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.