

УДК 544.013:(546.81+546.185+546.221)

## ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ З ВІДХИЛЕННЯМ ВІД СТЕХІОМЕТРІЇ

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

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

Розробка наукових основ одержання матеріалів із заданими властивостями залишається актуальною проблемою неорганічного матеріалознавства. В основі цієї проблеми лежить принципова нездатність властивостей індивідуальних речовин заповнити неперервний діапазон необхідних для сучасної техніки параметрів. Одним із можливих шляхів управління властивостями матеріалів є одержання твердих розчинів, властивості яких закономірно змінюються зі зміною співвідношення вихідних компонентів. Саме тому дослідження фазових рівноваг у системах за участю перспективних для практичного використання речовин, визначення концентраційних меж існування твердих розчинів на їх основі стають надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями. Однією з причин, що впливає на якість вирощених монокристалів є варіація складу сполуки в межах області гомогенності та зміни її меж зі зміною температури, тобто специфіка області гомогенності.

Особливе місце серед функціональних матеріалів займає гексатіогіподифосфат олова  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , кристали якого представляють практичний інтерес з точки зору їх високих електрооптичних, п'єзооптичних, акустооптичних і фото-рефрактивних параметрів [1-6]. Тому, розробка технології одержання монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з оптимальними властивостями шляхом варіювання концентрації вихідних елементарних складових є актуальною. Практична цінність результатів отриманих при виконанні даної

науково-дослідної роботи полягає у оптимізації технології вирощування напівпровідникових монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в межах області гомогенності.

В системі Sn–P–S утворюється 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 [7]. В літературі існують відомості щодо вивчення фазових рівноваг на перерізах SnS<sub>2</sub>–PS, SnS–"P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>" [7], вивчено область гомогенності тернарної сполуки  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в системах SnS<sub>2</sub>–"PS", "Sn<sub>4</sub>P"–"PS<sub>4</sub>" та SnS– $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [8-10].

Враховуючи характер та температуру плавлення тернарної сполуки, вирощування монокристалів здійснювали методом спрямованої кристалізації із розплаву (метод Бріджмена-Стокбаргера) [11]. Ростова піч складається з двох незалежних зон, що дозволяє змінювати осьовий температурний градієнт в необхідних межах (20÷50 K/см) і проводити відпал в оптимальних температурних умовах. Контроль і регулювання температури здійснюється за допомогою високоточного регулятора температури РИФ-101 з точністю ±1K. Для переміщення фронту кристалізації використовується спеціальний підйомний механізм, який дає можливість варіювати швидкість переміщення в широкому інтервалі. При цьому використовується варіант переміщення ростового контейнеру відносно нерухої печі. Використання двохзонної печі та механічного переміщення границі розділу кристал-розплав через ростову зону (зону температурного градієнта) забезпечує направлену кристалізацію

розплаву. Наявність зони відпалу при певній температурі дозволяє зняти термічні і механічні напруги у монокристалі, викликані температурним градієнтом та механічною взаємодією з стінками ростового контейнера.

Специфікою модифікованої методики вирощування монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  методом спрямованої кристалізації із розплаву є те, що в ростову ампулу завантажують вихідні прості речовини (олово ОВЧ-000, сірка ОСЧ 16-3, фосфор "Ос. ч. 9-3"), а не синтезовану попередньо шихту полікристалічного  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Це дозволяє синтезувати  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  без відхилення від стехіометрії, або з заданим відхиленням від стехіометричного складу. Також виключається втрата стехіометрії при перевантаженні шихти (на стінках ампули для синтезу кристалізуються залишки легколетких компонентів).

Режим вирощування монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  методом спрямованої кристалізації із розплаву складається з декількох етапів. Температурний режим представлено на рис. 1, а хімічні процеси, які при цьому відбуваються, наведені в таблиці 1.

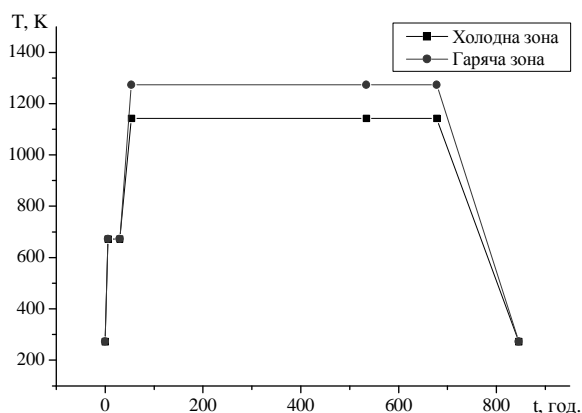


Рис. 1. Ростова діаграма вирощування монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  методом Бріджмена-Стокбаргера.

На першому етапі здійснюється підвищення температури обох зон до 673 К протягом 6 годин (рис.1). При цій температурі відбуваються наступні реакції:

- $\text{Sn} + \text{S} \rightarrow \text{SnS}$  (переважно);
- $\text{Sn} + 2\text{S} \rightarrow \text{SnS}_2$
- $x\text{P} + y\text{S} \rightarrow \text{P}_x\text{S}_y$  (суміш фосфор сульфідів  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{P}_2\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_4$  і т.д.)

Після цього здійснюється 24-годинна витримка. Це пов'язано з необхідності

повного зв'язування сірки, тиск пари якої сягає 101.3 кПа при  $\sim 710$  К і швидке підвищення температури може призвести до розгерметизації ампули через різке збільшення тиску пари.

Таблиця 1. Режим синтезу монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Час процесу	Температурні зміни (витримки)	Процеси
6 год	Повільне нагрівання вихідної суміші до 670 К	$\text{Sn} + \text{S} \rightarrow \text{SnS}$ (переважно); $\text{Sn} + 2\text{S} \rightarrow \text{SnS}_2$ $x\text{P} + y\text{S} \rightarrow \text{P}_x\text{S}_y$ (суміш фосфор сульфідів $\text{P}_2\text{S}_5$ , $\text{P}_2\text{S}_3$ , $\text{P}_4\text{S}_4$ і т.д)
24 год	Витримка	Забезпечується повнота взаємодії фосфору з сіркою
48 год	Повільне нагрівання до 720–730 К і витримка при цій температурі	$2\text{SnS} + \text{P}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $2\text{SnS}_2 + 2\text{PS} \rightarrow \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
24 год	Повільне нагрівання до 1100 К і витримка при цій температурі	Гомогенізація розплаву
1 доба	Пониження температури до 770 К	Охолодження сплавів
2 тижні	Витримка при температурі 770 К	Відпал
5-10 секунд	Миттєве охолодження до 273 К	Гартування

Наступний етап полягає у підвищенні температури протягом доби до максимальних:

- 1100 К – для «гарячої», верхньої зони;
- 870 К – для «холодної», нижньої зони.

Повільна швидкість нагрівання пов'язана з тим, що необхідно час, щоб верхні рідкі шари шихти (фосфор сульфідів) проникли через тверді шари сульфідів стану і пройшла реакція:

- $2\text{SnS} + \text{P}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
- $2\text{SnS}_2 + 2\text{PS} \rightarrow \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

При досягненні у верхній зоні температури  $\sim 1043$  К відбувається плавлення полікристалічного  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , далі, при вищих температурах – гомогенізація розплаву. Спеціальний профіль осевого градієнту температури печі електроопору дозволяє підтримувати у верхній зоні ростової ампули значно вищу температуру, ніж розплавленої шихти для запобігання частковій термічній дисоціації речовини  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Далі проводиться 24 годинна витримка, при якій відбувається гомогенізація розплавленого матеріалу. Наступний етап – створення монокристалічного «зародку» в нижній конусоподібній частині ростового контейнеру.

Після опускання ампули з кристалом у зону відпалу здійснюється тривалий гомогенізуючий відпал, який необхідно проводити у зв'язку з наявністю поліморфного перетворення у сполуки  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при 913 К. Тому монокристали  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  піддавалися тривалому відпалу в нижній зоні при температурі 870-840 К. з метою “заліковування” дефектів, що неминуче виникають при поліморфних перетвореннях.

Оптимальні умови вирощування монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  як стехіометричного складу, так із відхиленнями від стехіометрії, методом спрямованої кристалізації із розплаву представлені в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Умови вирощування монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  методом спрямованої кристалізації розплаву.

Температура зони розплаву	1120-1150 К
Температура зони відпалу	840-870 К
Градієнт температури в зоні кристалізації	3-4 К/мм
Швидкість росту	1.5 мм/добу
Швидкість охолодження	150 К/добу

В результаті проведеного дослідження одержано монокристалічні булі наступних складів:  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_{1.9}\text{P}_2\text{S}_{6.1}$ ,  $\text{Sn}_{1.95}\text{P}_2\text{S}_{6.05}$ ,  $\text{Sn}_{2.1}\text{P}_2\text{S}_{5.9}$ ,  $\text{Sn}_{2.07}\text{P}_2\text{S}_{5.93}$ ,  $\text{Sn}_{2.05}\text{P}_2\text{S}_{5.95}$ ,  $\text{Sn}_{2.01}\text{P}_{2.01}\text{S}_{5.98}$ ,  $\text{Sn}_{2.03}\text{P}_{1.98}\text{S}_{5.95}$  від жовто-оранжевого до світло-коричневого кольору. Колір монокристалів змінювався в залежності від вмісту Стануму (із збільшенням вмісту Стануму кристали темніші).

Таким чином, проведена оптимізація технологічних умов вирощування кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Вирощування методом спрямованої кристалізації із розплаву дозволяє одержувати кристали значних розмірів з високою відтворюваністю. Визначено оптимальні умови вирощування монокристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  методом спрямованої кристалізації розплаву як стехіометричного складу, так із відхиленнями від стехіометрії. З використанням оптимізованої технології вирощені монокристали  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з відхиленням від стехіометрії, придатні для електрофізичних та оптичних досліджень.

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

### Література

- Vlokh R.O., Vysochanskii Yu.M., Grabar A.A., Kityk A.V. and Slivka V.Yu. Electrooptic effect in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectrics // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Neorg. Mater.* – 1991. – V. 27. – P. 689-692.
- Mys O., Martynyuk-Lototska I., Grabar A., Vysochanskii Yu. and Vlokh R. Piezo-optic coefficients and acoustic wave velocities in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2006. – V. 7. – P. 124-128.
- Martynyuk-Lototska I.Y., Mys O.G., Grabar A.A., Stoika I.M., Vysochanskii Yu.M. and Vlokh R.O. Highly efficient acoustooptic diffraction in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2007. – V. 8. – P. 78-82.
- Martynyuk-Lototska I.Yu., Mys O.G., Grabar A.A., Stoika I.M., Vysochanskii Yu.M. and Vlokh R. Highly efficient acoustooptic diffraction in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals // *Appl. Opt.* – 2008. – V. 47. – P. 52-55.
- Odoulou S.G., Shumelyuk A.N., Hellwig U., Rupp R., Grabar A.A. and Stoyka I.M. Photorefractive effect in tin hypophosphite in the near infrared // *J. Opt. Soc. Am.* – 1996. – B. 13. – P. 2352-2360.

6. Jazbinsek M., Montemezzani G., Gunter P., Grabar A.A., Stoika I.M. and Vysochanskii Yu.M. Fast near-infrared self-pumped phase conjugation with photorefractive  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // *J. Opt. Soc. Am.* – 2003. – В. 20. – Р. 1241-1256.

7. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.П., Ковач А.П. Тройная система Sn–P–S // *Укр. хим. журн.* – 1992. – т. 58, № 3. – С. 216-219.

8. 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.

9. Приц И.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 ун-ту. Серія "Хімія"*. – 2011. – Вип. 2(26). – С. 41-43.

10. Приц И.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 Sn–P–S(Se) // *Тези X Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах»*. – Харків, 2011. – С. 65.

11. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов – Л.: Недра, 1977. – 600 с.

## SINGLE CRYSTAL GROWTH OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ WITH DEVIATION OF STOICHIOMETRY

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

Single crystals of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  compound with variation of stoichiometry have been obtained by direct crystallization of melt (Bridgman–Stockbarger method). Syntheses of raw and crystal growth were carried out in the same quartz containers with a conical end. Grown crystals can be used for further optical and electrophysical investigations.