

## ТЕНЗИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

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

В.В.Бунда<sup>1</sup>, С.М.Гасинець<sup>2</sup>, М.І.Гурзан<sup>3</sup>,  
О.А.Микайло<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права  
Ужгород, 88000

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

<sup>3</sup>Ужгородський 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  $\text{SnS}$ , а в інтервалі 699-930 К – з утворенням  $\text{SnS}_2$ .

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  $\text{SnS}_2$ -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  $\text{SnI}_4$ ). 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  $\pm 0.5$  К. Контроль за відхиленням зв'язаного з мембраною кварцевого штоку здійснювали за допомогою катетометра КМ-8. Чутливість манометра  $\pm 0.5$  гПа.

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

#### Результати та обговорення

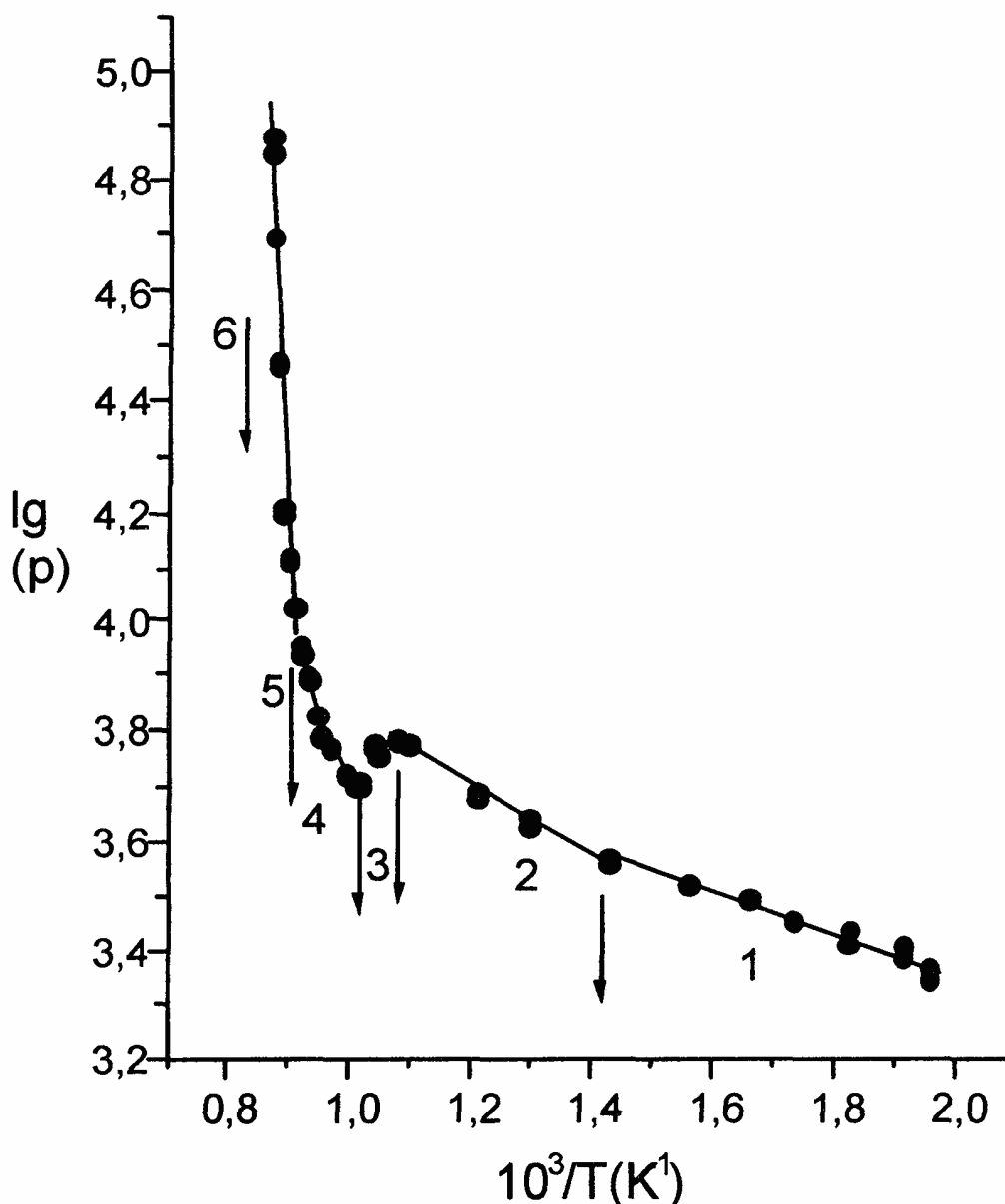


Рис.1 Температурна залежність тиску насиченої пари  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

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  $\text{P}_4\text{S}_3^+$  та  $\text{SnS}^+$ . 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 вирощування 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  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  -  $1063 \pm 5$  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 <sup>-1</sup> )
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 вирощування 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  $\text{SnS}$ , а в інтервалі 699 – 930 К - з утворенням  $\text{SnS}_2$ .

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  $\text{SnS}_2$  -  $\text{PS}$  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. Михайло О. А. Термодинамічні та спектроскопічні дослідження стійкості кристалічної ґратки сполук  $\text{Me}_2\text{P}_2\text{X}_6$  (Me=Sn, Pb, Mn; X=S, 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 <sup>1</sup>, S.M. Gasinets <sup>2</sup>, M.I. Gurzan <sup>3</sup>, O.A. Mykajlo <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Uzhgorod state Institute of Information science, economics and law  
Uzhgorod, 88000

<sup>2</sup> Uzhgorod department Institute of optical information IPRI NASU  
Uzhgorod, 88000

<sup>3</sup>Uzhgorod 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  $\text{SnS}_2$  compound . The growing conditions for  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals with vapour transport technique were defined.