

ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ Sn – GeAs СИСТЕМЫ Sn – As – Ge

Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, Е. Ю. Проскурина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 20.12.14

Аннотация. По результатам рентгенофазового и дифференциального термического анализа построена T – x диаграмма политермического разреза Sn – GeAs системы Sn – As – Ge. Установлено, что разрез Sn – GeAs не является квазибинарным, четырехфазное перитектическое превращение реализуется при температуре 821 К.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, тройная система, арсенид олова, арсенид германия.

Abstract: According to the results of X-ray diffraction and differential - thermal analysis T - x diagram polythermic section Sn – GeAs of the Sn – As – Ge ternary system was built. It was established that the section Sn – GeAs isn't a quasi-binary one, four-phase peritectic transformation $L + \text{GeAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ is carried out at 821 K.

Keywords: phase diagram, ternary system, tin arsenide, germanium arsenide.

В настоящее время поиск новых функциональных неорганических материалов развивается по пути увеличения числа компонентов систем и комбинации соединений, принадлежащих к различным классам. Тройная система Sn – As – Ge представляет интерес в связи с тем, что сплавы $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ являются перспективными оптоэлектронными материалами [1, 2], а полупроводниковые соединения класса $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ вследствие низкосимметричного строения обладают анизотропными электрофизическими свойствами [3]. Синтез многокомпонентных сплавов базируется на информации о фазовых равновесиях, что обуславливает актуальность исследования фазовых диаграмм.

Анализ литературных данных показывает, что характер фазовых равновесий в тройной системе Sn – As – Ge достаточно сложен. В системе Sn – As существуют две фазы: Sn_4As_3 разлагается по перитектической схеме, SnAs плавится конгруэнтно [4]. Бинарная система Ge – As характеризуется наличием двух конгруэнтно плавящихся соединений: моно- и диарсенида германия [5]. Германий и олово образуют систему эвтектического типа с точкой эвтектики, близкой по составу и температуре к чистому олову [6].

Цель настоящей работы состояла в исследовании политермического сечения Sn – GeAs методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа и построении его T – x диаграммы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехкомпонентные сплавы, составы которых соответствуют политермическому сечению Sn – GeAs, готовили из олова марки ОВЧ-000 и моноарсенида германия, предварительно полученного из поликристаллического зонноочищенного германия ГОСТ 16154-80 и мышьяка ОСЧ-9-5, очищенного вакуумной сублимацией. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г. Синтез проводили в толстостенных кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой, в качестве измерительного прибора использовали контактный термометр ТК-5.11. Сплавы, обогащенные арсенидом германия, подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 ч при температуре 800 К.

Исследование полученных образцов проводили на установке ДТА с программируемым нагревом печи, используя ПИД – регуляторы ОВЕН

ТРМ – 151 и ТРМ – 202. Сигнал, полученный с предварительно отградуированных хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Термографирование проводили со скоростью 5 К/мин, максимальная температура нагревания составляла 1073 К. Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ± 2 К.

Фазовый анализ осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X'TRA в геометрии Θ – Θ с фокусировкой по Бреггу-Брентано. В качестве источника использовали $\text{Cu K}\alpha$ излучение, шаг съемки $0,04^\circ$, время выдержки 3,0 секунды. Для расшифровки полученных дифрактограмм использовали базу данных ICDD PDF2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование характера фазовых равновесий для политермического сечения Sn – GeAs проводили методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа.

Изучение сплавов, принадлежащих разрезу Sn – GeAs, методом рентгенофазового анализа позволило установить, что данное сечение не является квазибинарным. Для всех образцов в твердом состоянии обнаруживается присутствие трех фаз, причем независимо от состава фиксируются линии германия и арсенида олова состава Sn_4As_3 . В зависимости от третьей фазы, содержащейся в сплавах, образцы можно разделить на две группы. При содержании арсенида германия до 60 мол. % сплавы представляют гетерофазную смесь олова и германия, а также Sn_4As_3 (для примера представлена рентгенограмма на рис.1 а). При большем содержании моноарсенида германия интенсивность линий олова падает, а некоторые рефлексы не проявляются вовсе.

Для сплавов с содержанием арсенида германия 67 – 94 мол. % рефлексы, характерные для олова, отсутствуют, напротив, появляются линии, указывающие на наличие в твердой фазе моноарсенида германия, причем интенсивность этих линий растет по мере обогащения сплавов этим компонентом. Для всех составов четко фиксируется наличие германия и фазы Sn_4As_3 (рис.1 б).

Сплавы политермического разреза Sn – GeAs были изучены методом дифференциального термического анализа. Для сплавов с содержанием арсенида германия более 60 мол. % на термограммах фиксировали три эндотермических эффекта,

причем низкотемпературный эффект наблюдался при одной и той же температуре – 821 К. Второй эффект при одной и той же температуре 939 К был отмечен на термограммах образцов в интервале составов 82 – 94 мол. % GeAs. Высокотемпературный эффект, соответствующий ликвидусу, на кривых нагревания был не очень четким, но хорошо воспроизводился на кривых охлаждения, поэтому температуры ликвидуса были определены с большей погрешностью.

На термограммах образцов с содержанием моноарсенида германия менее 60 мол. % – эффект при 821 К отсутствовал, для всех сплавов данного концентрационного интервала реализуется эндотермический эффект при 505 К.

Для правильной интерпретации результатов дифференциально-термического анализа и построения на основе этих данных фазовой диаграммы неквазибинарного разреза, необходимо проанализировать фазовые равновесия в тройной системе Sn – As – Ge в данной концентрационной области.

Наличие горизонтального участка на Т-х диаграмме разреза (первый эффект на термограммах) соответствует неинвариантному четырехфазному равновесию в тройной системе. Согласно данным рентгенофазового анализа в области составов менее 60 мол.% моноарсенида германия присутствует три твердые фазы: олово, германий и арсенида олова состава Sn_4As_3 . Исходя из этого, можно предположить наличие в системе четырехфазного равновесия $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Ge} + \text{Sn}$, реализующегося при температуре 505 К. В области составов, богатых моноарсенидом германия, олово отсутствует, но по-прежнему фиксируются три твердые фазы: Ge, Sn_4As_3 , GeAs. С этой точки зрения возможно существование еще одного неинвариантного равновесия $L + \text{GeAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ (реализуется при температуре 821 К).

Сплавы, составы которых отвечают концентрационной области *ab* (рис.2) политермического разреза, лежат в области первичной кристаллизации моноарсенида германия $L \leftrightarrow \text{GeAs}$. Вторичная кристаллизация связана с линией трехфазного равновесия e_3P_2 , вдоль которой осуществляется процесс $L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Ge}$. Закончится кристаллизации в т. P_2 $L + \text{GeAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$.

Отрезок *cd* пересекает поле первичной кристаллизации германия. После первичной кристаллизации фигуративная точка жидкости попадает на кривую P_2E_3 . Процесс заканчивается эвтектической кристаллизацией в точке E_3 (отмеченная

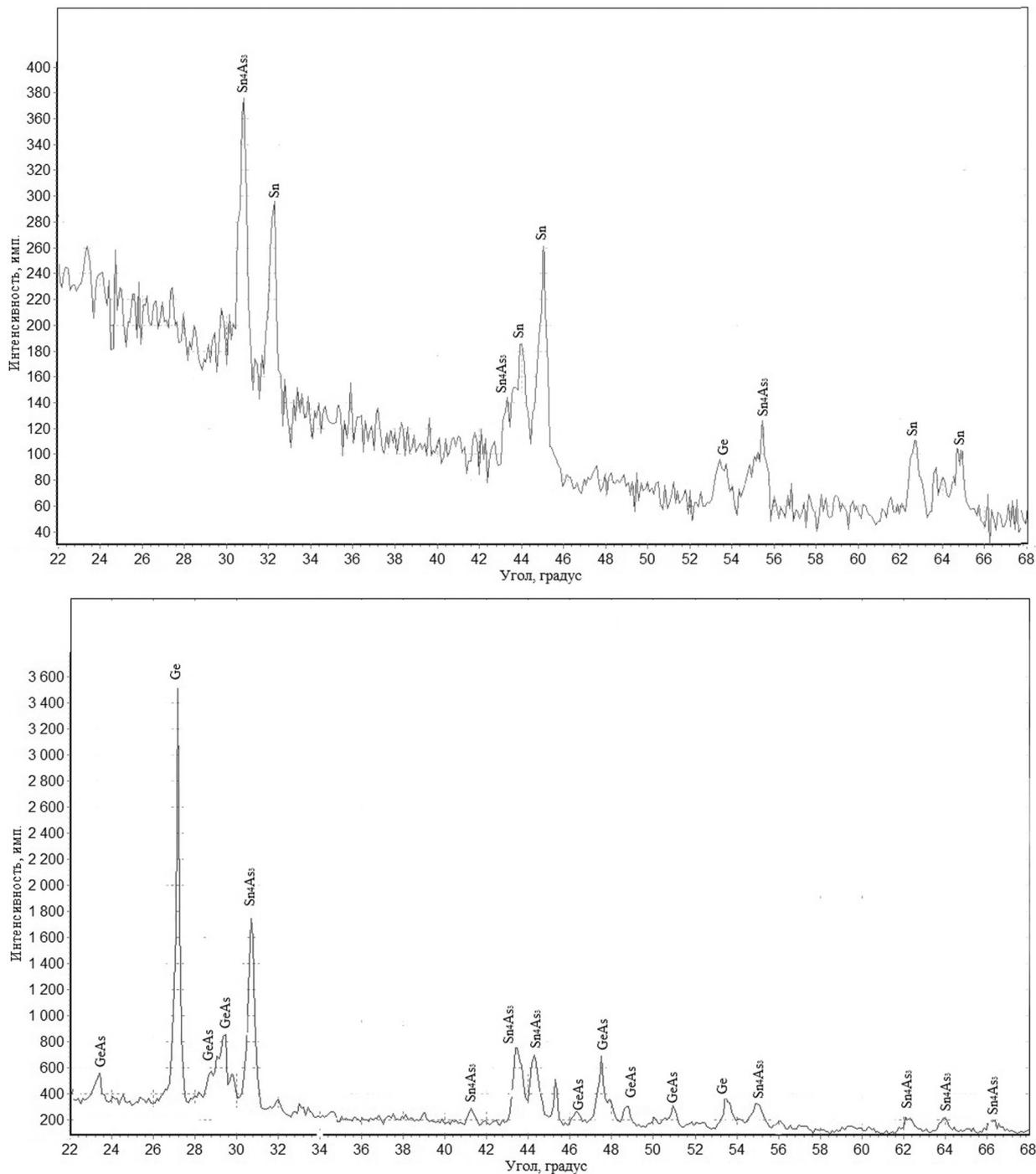


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов политермического разреза Sn – GeAs: а - $\text{Sn}_{0,82}(\text{GeAs})_{0,18}$; б - $\text{Sn}_{0,18}(\text{GeAs})_{0,82}$

методом ДТА температура этого четырехфазного превращения составляет 505 К). Последовательность процессов будет следующая: $L \leftrightarrow \text{Ge}$; $L \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$; $L \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Sn}$.

Отрезок *cd* также пересекает поле первичной кристаллизации олова, однако, учитывая вырожденный характер эвтектических процессов e_1E_3

и e_2E_3 , следует предположить, что четырехфазный и предшествующие ему трехфазные процессы будут протекать в узком концентрационном интервале (т. E_3 – вырождена) и исследовать их не представляется возможным.

Представленные рассуждения позволяют интерпретировать данные дифференциально-терми-

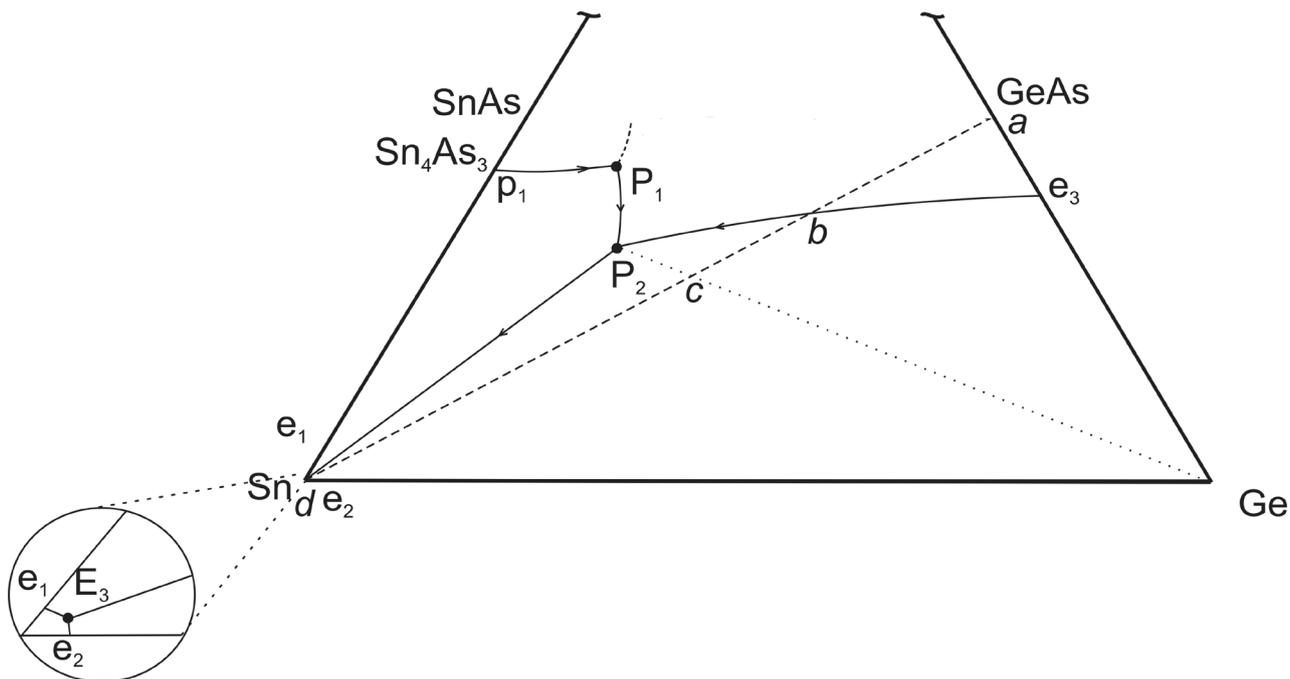


Рис. 2. Пути кристаллизации сплавов политермического разреза Sn – GeAs

ческого анализа и построить T-x диаграмму политермического сечения Sn – GeAs (рис.3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построение по данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализа T-x диаграммы политермического разреза Sn – GeAs подтвердило наличие в тройной системе четырехфазного перитектического превращения $L + \text{GeAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Ge}$, осуществляемого при 821К.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета и лично Канныкина С.В. за проведение рентгенографических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ventura C. I. Nonsubstitutional single-atom defects in the $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloy / C. I. Ventura, J. D. Fuhr, R. A. Barrio // Phys. Rev. — 2009. — В. 79, 155202.
2. Saidov A.S. Growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Solid Solution Films and Study of Their Structural Properties and Some of Their Photoelectric Properties / A.S. Saidov, Sh.N. Usmonov, U.P. Asatova // Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov. — 2012. — Vol. 46, № 8. — P. 1111-1119.
3. Семенова Г. В. Твердые растворы в тройных системах с участием элементов пятой группы / Г. В. Семенова, Е.Г. Гончаров. — М.: Моск. физ.-техн. ин-т, 2000. — 160 с.

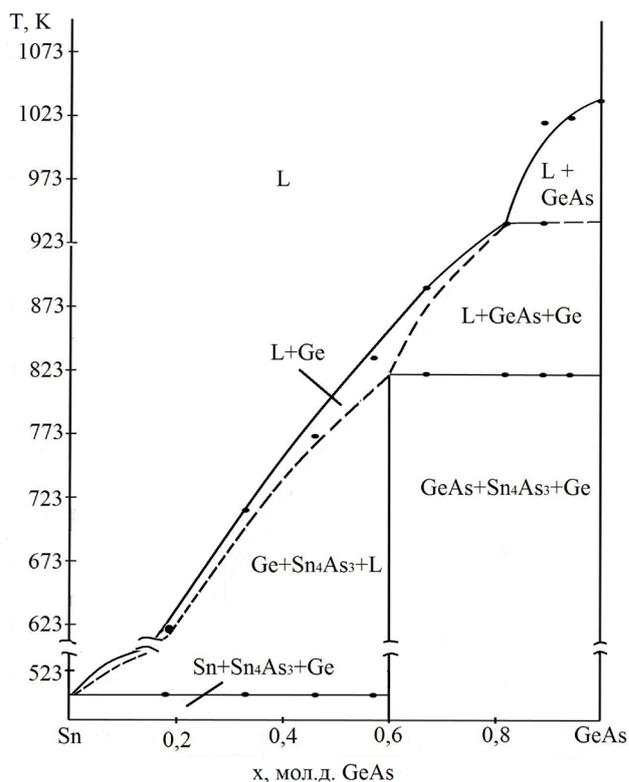


Рис. 3. T-x диаграмма политермического разреза Sn – GeAs

4. Gokcen N.A. The As – Sn (Tin-Arsenic) system / N.A. Gokcen // Bulletin of alloy phase diagrams. — 1990. — Vol. 11, № 3. — P. 243-245.

5. Olesinski R.W. The As – Ge (Arsenic-Germanium) / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. — 1985. — Vol. 6, № 3. — P. 250- 254.

6. Olesinski R.W. The Ge – Sn (Germanium-Tin) / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. — 1984. — Vol. 5, № 3. — P. 265-271.

Семенова Галина Владимировна — д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova Galina V. — grand PhD (chemical sciences), professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Татьяна Павловна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova Tatyana P. — PhD (chemical sciences), associate professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Проскурина Елена Юрьевна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Proskurina Elena U. — the post-graduate student; Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610; e-mail: semen157@chem.vsu.ru