

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ge–Sn–As ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА БОЛЕЕ 50 МОЛ. %

Е. Ю. Проскурина, Т. П. Сушкова, Г. В. Семенова, В. А. Карнушина, В. Е. Придорогина

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»*,  
Поступила в редакцию 19.04.2016 г.

**Аннотация.** Методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия в тройной системе Ge–Sn–As в области составов с содержанием мышьяка более 50 мол. %. Установлено существование двух четырехфазных перитектических равновесий:  $L + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$  (838 K) и  $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$  (843 K). Построены *T-x* диаграммы политермических разрезов SnAs – GeAs<sub>2</sub>, SnAs – GeAs, SnAs – Ge<sub>0,4</sub>As<sub>0,6</sub> и Sn<sub>0,39</sub>As<sub>0,61</sub> – Ge<sub>0,22</sub>As<sub>0,78</sub>.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, тройная система, арсениды олова, арсениды германия.

**Abstract.** Phase equilibria in the ternary Ge–Sn–As system with the content of arsenic more than 50 mol. % were investigated using DTA and XRD technique. It was proved the existence of two four-phase peritectic equilibria:  $L + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$  (838 K) and  $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$  (843 K). The *T-x* diagrams of following polytermic cross sections were built SnAs – GeAs<sub>2</sub>, SnAs – GeAs, SnAs – Ge<sub>0,4</sub>As<sub>0,6</sub> and Sn<sub>0,39</sub>As<sub>0,61</sub> – Ge<sub>0,22</sub>As<sub>0,78</sub>.

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

Полупроводниковые соединения класса A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup> вследствие низкосимметричного строения обла- дают анизотропными электрофизическими харак- теристиками [1], а их слоистая кристаллическая структура позволяет интеркалировать ионы и молекулы в межслоевое пространство. Большой интерес к соединениям A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup> в последние годы обусловлен возможностью создания на основе этих соединений и их твердых растворов моле- кулярных контейнеров, электродных материалов и катализаторов [2-4]. Фосфиды и арсениды эле- ментов IV группы достаточно часто выращива- ют из растворов-расплавов, содержащих висмут, свинец или олово. При получении двумерных об- разцов фосфида германия в присутствии олова в [4] было показано, что помимо легированного оловом GeP формировались и фосфиды олова, что не позволяет считать олово индифферентным растворителем. В то же время небольшие добавки олова могут модифицировать свойства соедине-

ний A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup>, что приводит к получению материалов с новым набором свойств [4]. Задать параметры синтеза образцов с определенным комплексом свойств можно, опираясь на фазовые диаграммы тройных систем A<sup>IV</sup> – B<sup>V</sup> – Sn, сведения о которых практически отсутствуют в литературе.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий в тройной системе Ge–Sn–As в области высоких концентраций мышьяка. В бинарных системах, ограничивающих эту систе- му, существуют несколько промежуточных со- единений: Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub> разлагается по перитектической схеме, SnAs, GeAs, GeAs<sub>2</sub> плавятся конгруэнтно. Германий и олово образуют систему эвтектиче- ского типа с точкой эвтектики, близкой по составу и температуре к чистому олову. Фазовое разби- ение диаграммы состояния тройной системы мож- но осуществить с помощью сечений, проходящих через фигуративные точки промежуточных фаз, а также индивидуальных компонентов. Фазовые равновесия в концентрационной области менее 50 мол. % мышьяка исследованы достаточно подро-бно в работах [5-7]. При исследовании политерми-

ческих разрезов GeAs – SnAs, Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub>–GeAs, Ge–SnAs, Sn–GeAs было установлено существование двух четырехфазных перитектических равновесий L + SnAs ↔ GeAs + Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub> (834 К) и L + GeAs ↔ Ge + Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub> (821 К).

Цель настоящей работы заключалась в изучении фазовых равновесий в тройной системе Ge–Sn–As в области составов с содержанием мышьяка более 50 мол. %.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для установления характера равновесий, которые могут иметь место в исследуемой концентрационной области диаграммы, были изучены разрезы SnAs – GeAs<sub>2</sub>, SnAs – GeAs, SnAs – Ge<sub>0,4</sub>As<sub>0,6</sub> (состав Ge<sub>0,4</sub>As<sub>0,6</sub> соответствует эвтектической точке между моноарсенидом и диарсенидом германия) и Sn<sub>0,39</sub>As<sub>0,61</sub> – Ge<sub>0,22</sub>As<sub>0,78</sub> (этот разрез проходит через точку двойной эвтектики (GeAs<sub>2</sub>+As) в бинарной системе Ge – As и эвтектическую точку (SnAs+As) в системе Sn – As).

Трехкомпонентные сплавы, составы которых соответствуют политермическим разрезам SnAs – GeAs<sub>2</sub>, SnAs – Ge<sub>0,4</sub>As<sub>0,6</sub> и Sn<sub>0,39</sub>As<sub>0,61</sub> – Ge<sub>0,22</sub>As<sub>0,78</sub>, готовили из олова марки ОВЧ-000, очищенного вакуумной сублимацией мышьяка ОСЧ-9-5 и поликристаллического зонноочищенного германия ГОСТ 16154-80. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погреш-

ностью ± 1·10<sup>-3</sup> г. Синтез проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления 5·10<sup>-4</sup> гПа. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой, в качестве измерительного прибора использовали контактный термометр ТК-5.11. Сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 ч при температуре 800 К.

Исследование полученных образцов проводили на установке ДТА с программируемым нагревом печи. Сигнал, полученный с предварительно отградуированных хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Термографирование проводили со скоростью 5 К/мин. Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ±2 К.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ARLX'TRA, где в качестве источника рентгеновского излучения используется медная рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт (λ(CuKα<sub>1</sub>) = 0,1541 нм, λ(CuKα<sub>2</sub>) = 0,1544 нм), шаг съемки составлял 0,04°, время выдержки 3,0 секунды. Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы картотеки JCPDS.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Политермический разрез SnAs – GeAs проходит через фигуративные точки конгруэнтно

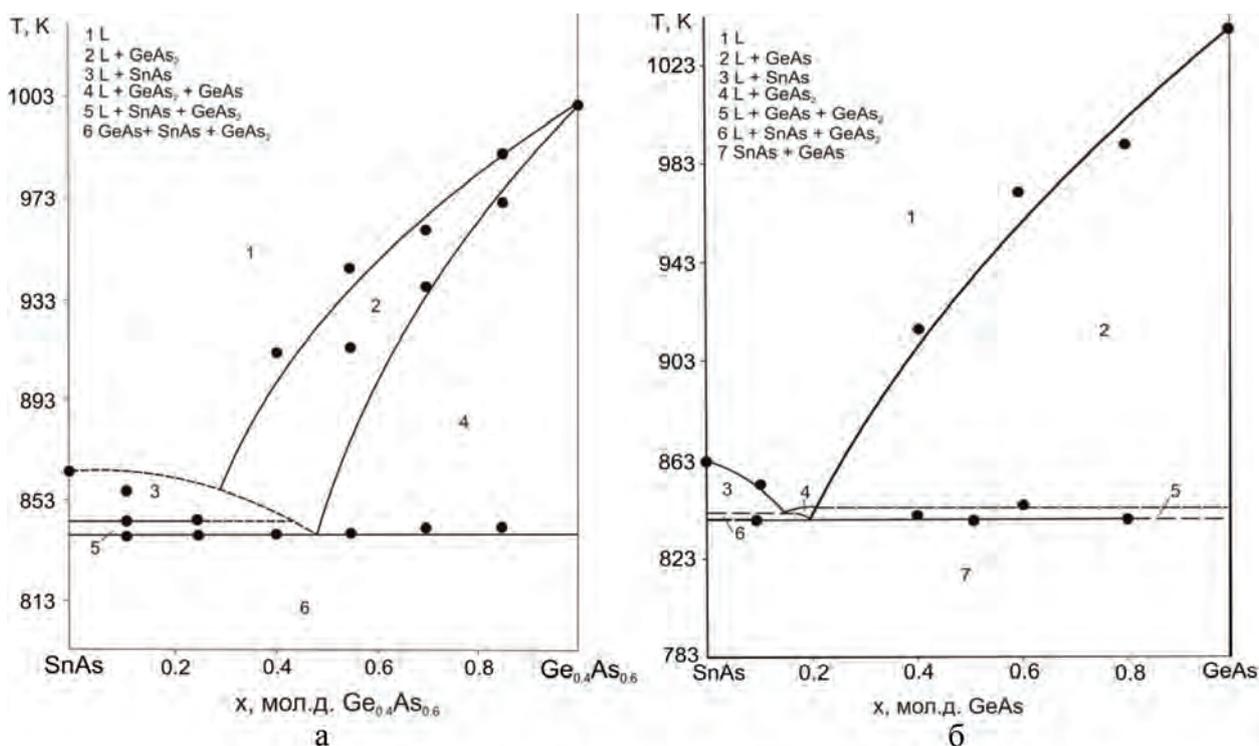


Рис. 1. T – x диаграммы политермических разрезов SnAs – Ge<sub>0,4</sub>As<sub>0,6</sub> (а) и SnAs – GeAs (б)

плавящихся соединений и мог бы осуществлять триангуляцию трехкомпонентной системы Ge–Sn–As. По результатам исследования этого разреза в работе [7] была построена T–x диаграмма эвтектического типа, с координатами эвтектической точки 838 К и 20 мол. % GeAs, при этом разрез считался квазибинарным. В настоящей работе при исследовании политермического сечения SnAs – Ge<sub>0,4</sub>As<sub>0,6</sub> было установлено, что такая же температура (838 К) соответствует первому эндотермическому эффекту на термограммах всех образцов, принадлежащих этому сечению (рис. 1,а). При квазибинарном характере разреза SnAs – GeAs следовало бы ожидать более низкой температуры, соответствующей плавлению тройной эвтектики SnAs + GeAs + GeAs<sub>2</sub>. Полученные результаты можно объяснить существованием перитектического четырехфазного равновесия L + GeAs<sub>2</sub> ↔ GeAs + SnAs.

С учетом этого необходимо скорректировать T – x диаграмму разреза SnAs – GeAs. Проследим пути кристаллизации сплавов этого разреза (рис. 2). Линия ликвидуса должна состоять из трех участков, соответствующих первичной кристаллизации SnAs, GeAs<sub>2</sub> и GeAs. Для сплавов, обогащенных моноарсенидом германия, вторичная кристаллизация связана с кривой e<sub>1</sub>P<sub>2</sub>, вдоль которой осуществляется процесс L ↔ GeAs + GeAs<sub>2</sub>. Для образцов, составы которых находятся в концентрационном интервале dg, вторичные процессы связаны с эвтектической кристаллизацией L ↔ SnAs + GeAs<sub>2</sub>. Для сплавов концентрационного интервала gf после первичной кристаллизации диарсенида германия фигуративная точка жидкости может попадать либо на кривую e<sub>1</sub>P<sub>2</sub>, либо на кривую P<sub>1</sub>P<sub>2</sub>, в связи с этим процессы вторичной кристаллизации для разных сплавов участка gf будут различны.

Третичная кристаллизация для всех сплавов связана с четырехфазным процессом, осуществляемым в т. P<sub>2</sub>. При этом т. P<sub>2</sub> лежит вне треугольника, соединяющего фигуративные точки твердых фаз, поскольку процесс L + GeAs<sub>2</sub> ↔ GeAs + SnAs имеет перитектический характер (по данным ДТА равновесию соответствует температура 838 К). С учетом этих рассуждений была построена T – x диаграмма политермического разреза SnAs – GeAs (рис.1, б). Очевидно, что методом ДТА невозможно зафиксировать очень близкие по температуре эффекты, поэтому вторая горизонталь на диаграмме дана пунктиром.

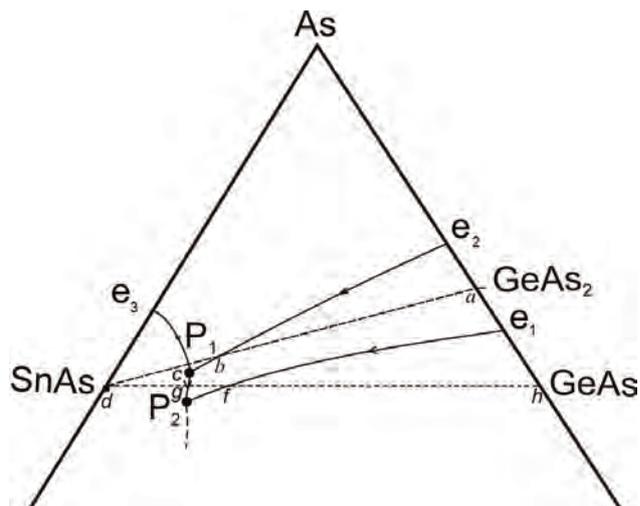


Рис. 2. Пути кристаллизации сплавов политермических разрезов SnAs–GeAs и SnAs–GeAs<sub>2</sub>

T – x диаграмма разреза SnAs – Ge<sub>0,4</sub>As<sub>0,6</sub>, построенная по результатам ДТА и РФА (все сплавы являются гетерофазной смесью диарсенида, моноарсенида германия и моноарсенида олова), представлена на рис. 1а.

При рентгенографическом исследовании сплавов политермического разреза SnAs – GeAs<sub>2</sub> было установлено, что они представляют собой гетерофазную смесь моноарсенида олова и диарсенида германия, рефлекс мышьяка отсутствуют (рис. 3). Исследование методом ДТА позволило зафиксировать для образцов, содержащих менее 70 мол. % моноарсенида олова, два низкотемпературных эндотермических эффекта, которые реализовались при одинаковых для всех сплавов температурах 843 и 846 К; третий высокотемпературный эффект соответствовал ликвидусу. Температура 843 К (первый эндоэффект) наблюдалась и на термограммах сплавов разреза Sn<sub>0,39</sub>As<sub>0,61</sub> – Ge<sub>0,22</sub>As<sub>0,78</sub> (T–x диаграмма представлена на рис. 4а).

Это означает, что разрез SnAs – GeAs<sub>2</sub> не является квазибинарным, а в тройной системе осуществляется перитектическое равновесие L+As ↔ SnAs + GeAs<sub>2</sub>.

Для построения диаграммы состояния политермического разреза SnAs–GeAs<sub>2</sub> необходимо представить пути кристаллизации сплавов (рис. 2). Большая часть составов рассматриваемого разреза находится в области первичной кристаллизации диарсенида германия. Для сплавов, составы которых отвечают концентрационному интервалу ab, вторичная кристаллизация связана с линией трехфазного равновесия e<sub>2</sub>P<sub>1</sub>, вдоль которой осуществляется процесс L ↔ As + GeAs<sub>2</sub> (по

даным ДТА процессу соответствует температура 846 К). Он заканчивается в т.  $P_1$ , где осуществляется четырехфазное перитектическое равновесие  $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$  (температура инвариантного превращения составляет 843 К).

Сплавы концентрационного отрезка  $bc$  характеризуются следующей последовательностью процессов кристаллизации:  $L \leftrightarrow As$  (поле первичной кристаллизации мышьяка);  $L \leftrightarrow As + SnAs$  (кривая  $e_3P_1$ ) либо  $L \leftrightarrow As + GeAs_2$

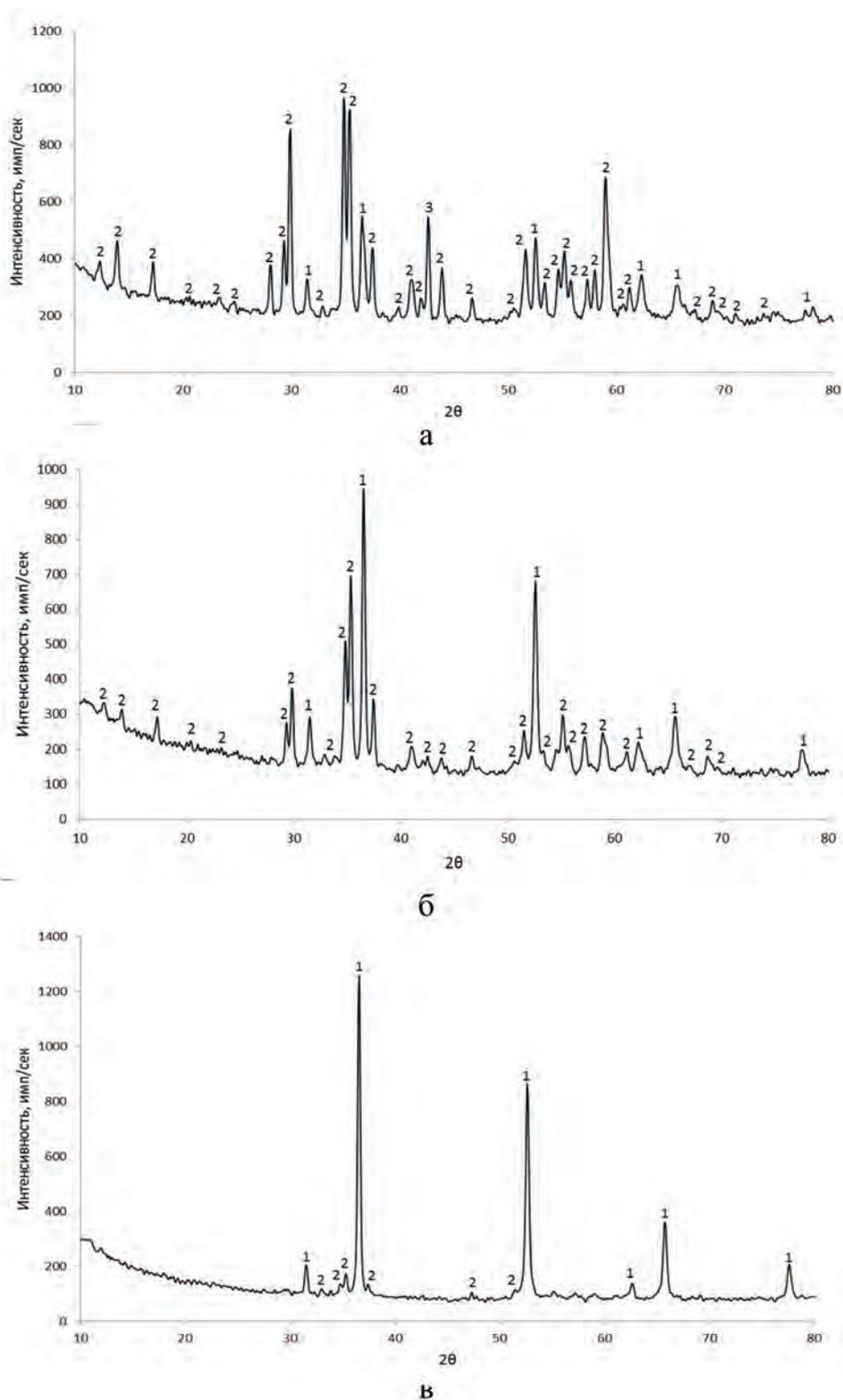


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов политермического разреза SnAs–GeAs<sub>2</sub>: а – 0,15; б – 0,50; в – 0,85 мол.д. SnAs. Цифрами обозначены фазы: 1 – SnAs; 2 – GeAs<sub>2</sub>

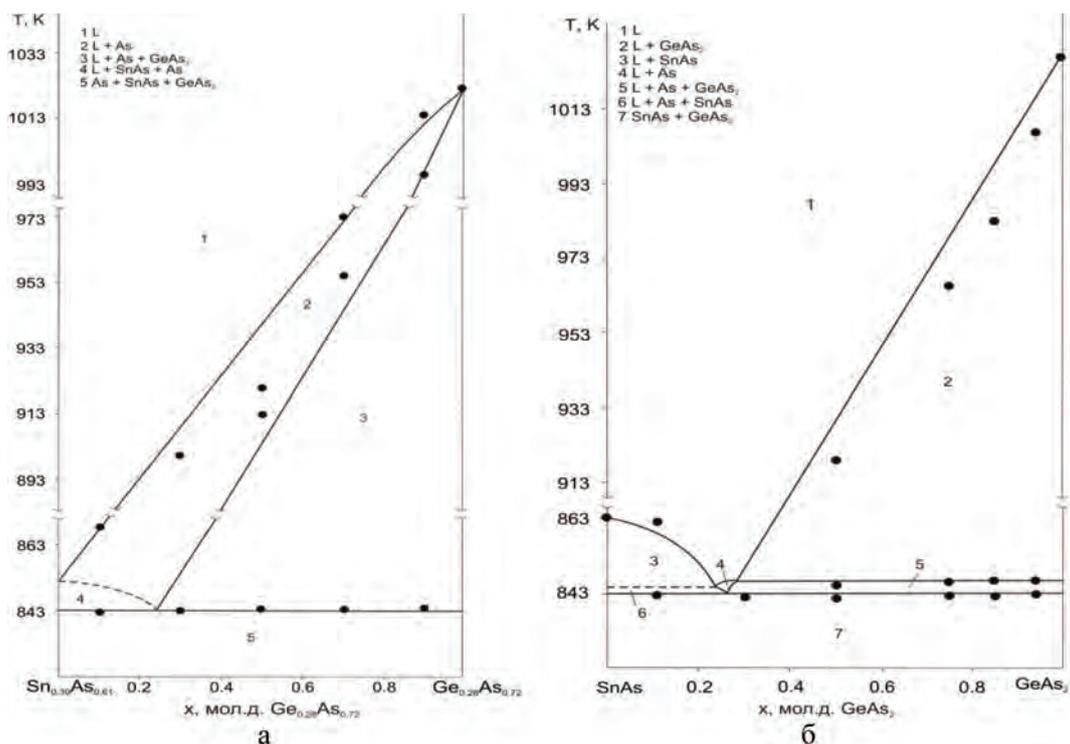


Рис. 4.  $T-x$  диаграммы политермических разрезов  $\text{Sn}_{0,39}\text{As}_{0,61} - \text{Ge}_{0,22}\text{As}_{0,78}$  (а) и  $\text{SnAs} - \text{GeAs}_2$  (б)

(кривая  $e_2P_1$ );  $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$  – точка четырехфазного превращения  $P_1$ .

Фигуративные точки сплавов, составы которых соответствуют отрезку  $cd$ , после первичной кристаллизации моноарсенида олова ( $L \leftrightarrow \text{SnAs}$ ) попадают на кривую  $e_3P_1$  ( $L \leftrightarrow \text{As} + \text{SnAs}$ ), а затем – в т.  $P_1$  ( $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$ ).

С учетом приведенных рассуждений по данным ДТА была построена  $T-x$  диаграмма политермического разреза  $\text{SnAs} - \text{GeAs}_2$  (рис. 4, б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе  $\text{Ge-Sn-As}$  в области составов с содержанием мышьяка более 50 мол.% реализуются перитектические четырехфазные равновесия:  $L + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$  (при температуре 838 К) и  $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$  (при температуре 843 К). Политермические разрезы  $\text{SnAs} - \text{GeAs}_2$  и  $\text{SnAs} - \text{GeAs}$  не являются квазибинарными, но осуществляют фазовое субсолидусное разграничение.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.

2. A  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure / К.А. Kovnir [et al.] // J. Solid State Chemistry. — 2009. — V.182 — P. 630-639.

3. Reversible and high-capacity nanostructured electrode materials for Li-Ion batteries / М. Kim [et al.] // Adv. Funct. Mater. — 2009. — № 19. — С. 1497-1514.

4.  $\text{GeP}$  and  $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{P}_{1-y}\text{Ge}_y)$  ( $x \approx 0.12, y \approx 0.05$ ): Synthesis, structure and properties of two-dimensional layered tetrel phosphides / К. Lee [et al.] // J. Solid State Chemistry. — 2015. — V. 224 — P. 62-70.

5. Семенова Г.В. Политермический разрез  $\text{Ge-SnAs}$  системы  $\text{Sn-As-Ge}$  / Г.В.Семенова, Е.Ю. Кононова, Т.П. Сушкова // Ж. неорган. химии. — 2014. — Т.59, № 12. — С.1764-1768.

6. Семенова Г.В. Политермический разрез  $\text{Sn-GeAs}$  системы  $\text{Sn-As-Ge}$  / Г.В.Семенова, Е.Ю. Кононова, Т.П. Сушкова // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2015. — № 1. — С. 49-53.

7. Phase equilibria in the  $\text{Sn-As-Ge}$  and  $\text{Sn-As-P}$  systems / Е.Yu. Kononova [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. — 2014. — V.117, № 3. — P.1171-1177.

*Воронежский государственный университет  
Проскурина Е. Ю., ассистент кафедры общей  
и неорганической химии*

*Voronezh State University;  
Proskurina E. U., assistant professor, dept. of  
general and inorganic chemistry*

*Сушкова Т. П., к.х.н., доцент кафедры общей  
и неорганической химии*

*Sushkova T. P., PhD (chemical sciences),  
associate professor, Department of general and  
inorganic chemistry*

*Семенова Г. В., д.х.н., профессор кафедры об-  
щей и неорганической химии  
E-mail: semen157@chem.vsu.ru  
Тел.: (473) 2-208-610*

*Semenova G. V., PhD (chemistry), D.Sci., Full  
professor, dept. of general and inorganic chemistry  
Ph.: (473) 2-208-610  
E-mail:semen157@chem.vsu.ru*

*Карнушина В. А., студент химического фа-  
культета*

*Karnushina V. A., student, Faculty of chemistry*

*Придорогина В. Е., студент химического фа-  
культета*

*Pridorogina V. E., student, Faculty of chemistry*