

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 – GeAs₂, SnAs – GeAs, SnAs – Ge_{0,4}As_{0,6} и Sn_{0,39}As_{0,61} – Ge_{0,22}As_{0,78}.

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 – GeAs₂, SnAs – GeAs, SnAs – Ge_{0,4}As_{0,6} and Sn_{0,39}As_{0,61} – Ge_{0,22}As_{0,78}.

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

Полупроводниковые соединения класса A^{IV}B^V 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^{IV}B^V 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^{IV}B^V, 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^{IV} – B^V – 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: Sn₄As₃ разлагается по перитектической схеме, SnAs, GeAs, GeAs₂ 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, Sn₄As₃–GeAs, Ge–SnAs, Sn–GeAs было установлено существование двух четырехфазных перитектических равновесий L + SnAs ↔ GeAs + Sn₄As₃ (834 К) и L + GeAs ↔ Ge + Sn₄As₃ (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 – GeAs₂, SnAs – GeAs, SnAs – Ge_{0,4}As_{0,6} (состав Ge_{0,4}As_{0,6} соответствует эвтектической точке между моноарсенидом и диарсенидом германия) и Sn_{0,39}As_{0,61} – Ge_{0,22}As_{0,78} (этот разрез проходит через точку двойной эвтектики (GeAs₂+As) в бинарной системе Ge – As и эвтектическую точку (SnAs+As) в системе Sn – As).

Трехкомпонентные сплавы, составы которых соответствуют политермическим разрезам SnAs – GeAs₂, SnAs – Ge_{0,4}As_{0,6} и Sn_{0,39}As_{0,61} – Ge_{0,22}As_{0,78}, 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 ± 1·10⁻³ г. Синтез проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления 5·10⁻⁴ 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(CuKα₁) = 0,1541 нм, λ(CuKα₂) = 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

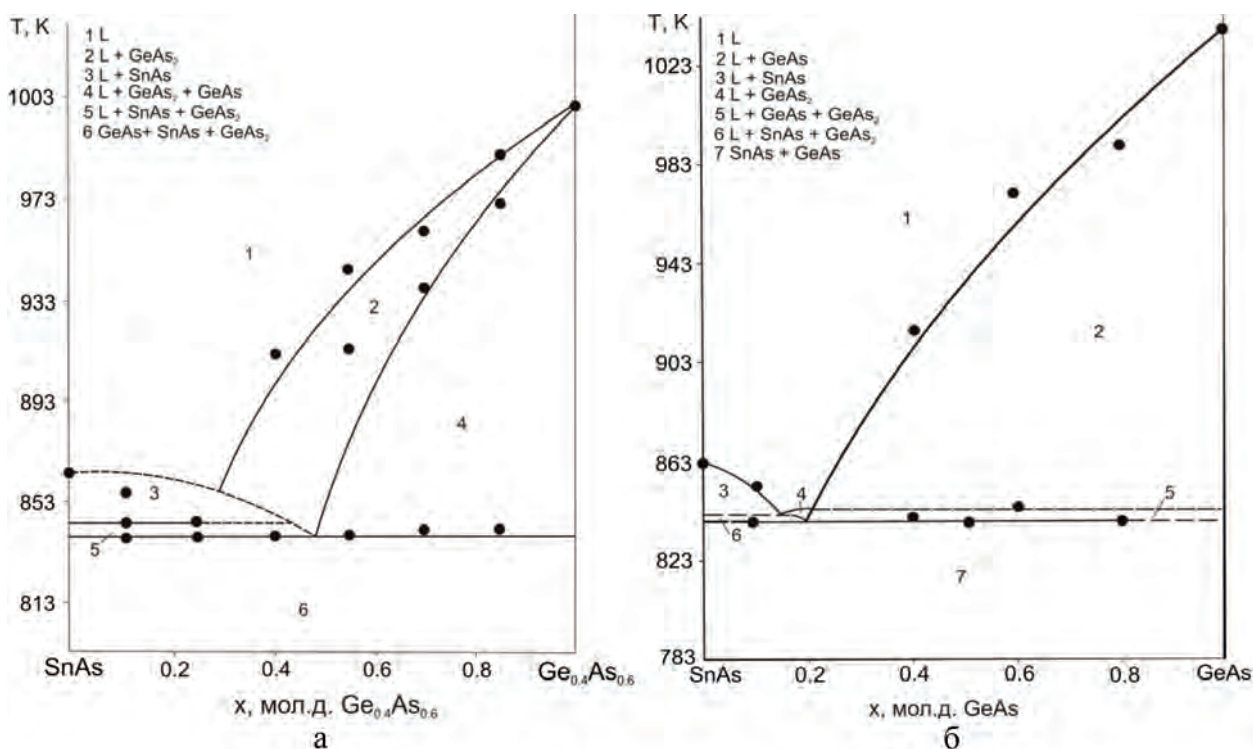


Рис. 1. T – x диаграммы политермических разрезов SnAs – Ge_{0,4}As_{0,6} (а) и SnAs – GeAs (б)

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_{0,4}As_{0,6} 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 + GeAs₂. Полученные результаты можно объяснить существованием перитектического четырехфазного равновесия L + GeAs₂ ↔ 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, GeAs₂ и GeAs. Для сплавов, обогащенных моноарсенидом германия, вторичная кристаллизация связана с кривой e₁P₂, вдоль которой осуществляется процесс L ↔ GeAs + GeAs₂. Для образцов, составы которых находятся в концентрационном интервале dg, вторичные процессы связаны с эвтектической кристаллизацией L ↔ SnAs + GeAs₂. Для сплавов концентрационного интервала gf после первичной кристаллизации диарсенида германия фигуративная точка жидкости может попадать либо на кривую e₁P₂, либо на кривую P₁P₂, 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. P₂. При этом т. P₂ лежит вне треугольника, соединяющего фигуративные точки твердых фаз, поскольку процесс L + GeAs₂ ↔ 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.

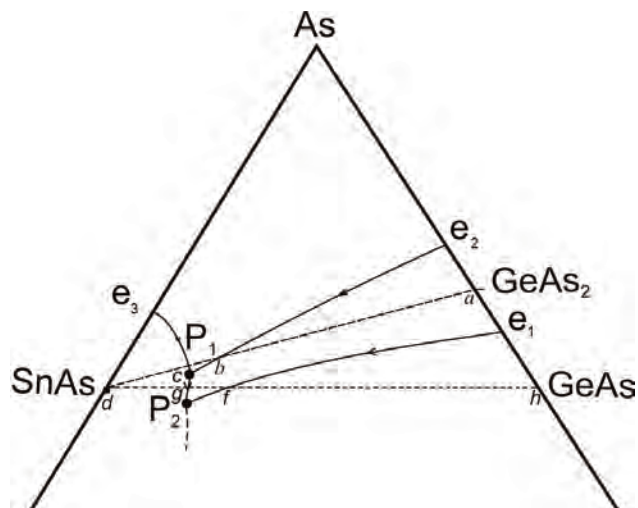


Рис. 2. Пути кристаллизации сплавов политермических разрезов SnAs–GeAs и SnAs–GeAs₂

T – x диаграмма разреза SnAs – Ge_{0,4}As_{0,6}, 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 – GeAs₂ 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 эндотермический эффект) наблюдалась и на термограммах сплавов разреза Sn_{0,39}As_{0,61} – Ge_{0,22}As_{0,78} (T–x диаграмма представлена на рис. 4а).

Это означает, что разрез SnAs – GeAs₂ не является квазибинарным, а в тройной системе осуществляется перитектическое равновесие L+As ↔ SnAs + GeAs₂.

Для построения диаграммы состояния политермического разреза SnAs–GeAs₂ 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 e₂P₁, вдоль которой осуществляется процесс L ↔ As + GeAs₂ (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 $L \leftrightarrow As + GeAs_2$

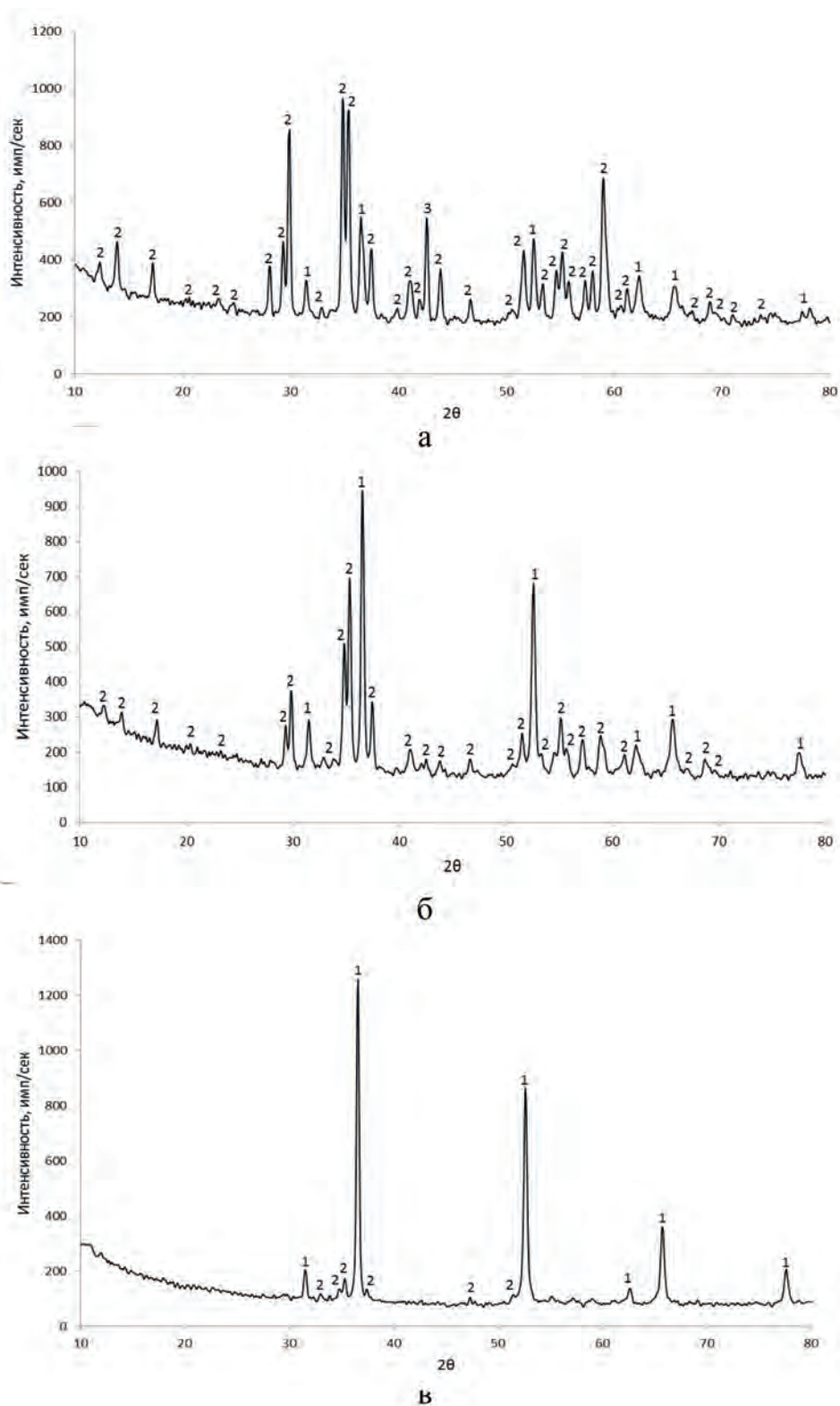


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов политермического разреза SnAs–GeAs₂: а – 0,15; б – 0,50; в – 0,85 мол.д. SnAs. Цифрами обозначены фазы: 1 – SnAs; 2 – GeAs₂

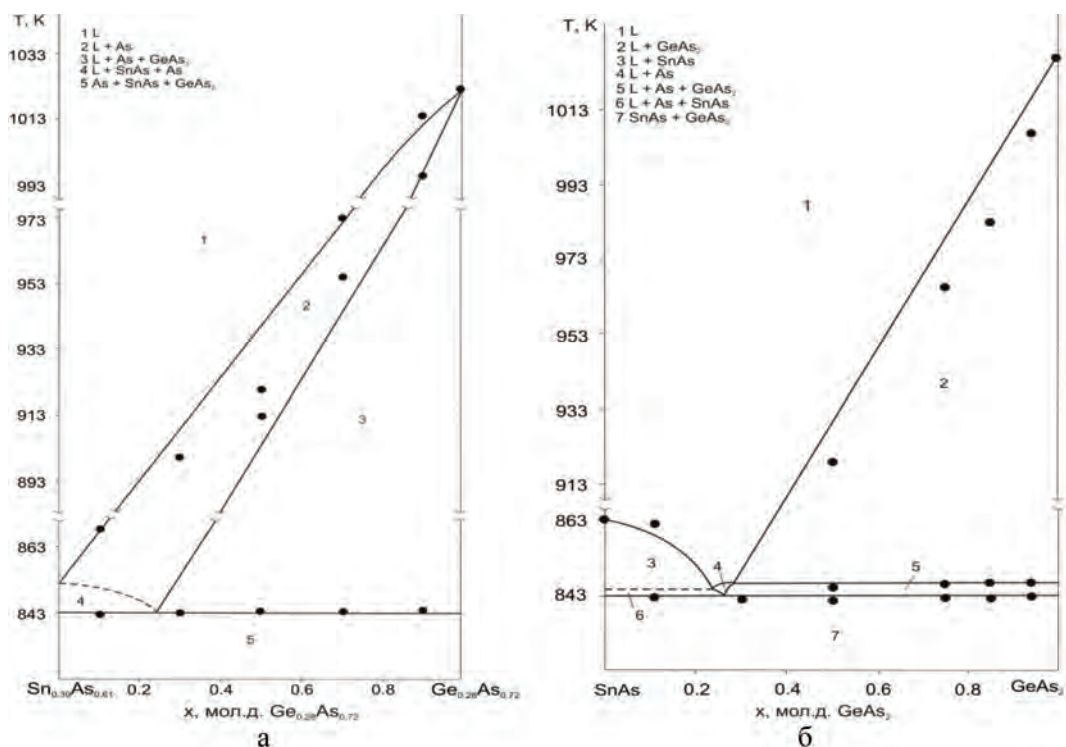


Рис. 4. $T-x$ диаграммы политермических разрезов $\text{Sn}_{0,39}\text{As}_{0,61} - \text{Ge}_{0,22}\text{As}_{0,78}$ (а) и $\text{SnAs} - \text{GeAs}_2$ (б)

(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 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 Sn_4As_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. 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 Ge-SnAs системы 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 Sn-GeAs системы 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 Sn-As-Ge and 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