

ЛЕГИРОВАНИЕ ОЛОВОМ МОНОАРСЕНИДА ГЕРМАНИЯ

Е. Ю. Проскурина¹, В. А. Макагонов², Г. В. Семенова¹, Т. П. Сушкова¹¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Поступила в редакцию 01.03.2018 г.

Аннотация. Материалы на основе соединений $A^{IV}B^V$, в частности GeAs, вследствие низкосимметричного строения обладают анизотропными электрофизическими характеристиками, а легирование фазы оловом позволяет модифицировать свойства материала. В тройной системе твердым растворам на основе моноарсенида германия должна отвечать область, конфигурация которой изменяется по мере роста температуры и при изменении концентрации компонентов. При получении сплавов необходимо опираться на информацию о фазовых равновесиях в тройной системе Sn–Ge–As. В этой системе при температурах 843, 838, 834, 821 К реализуются четырехфазные перитектические равновесия $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$, $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$, $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$ и $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$, соответственно. Установлено, что в отличие от сечения Sn–GeAs разрез SnAs–GeAs осуществляет фазовое субсолидусное разграничение, и ниже 838 К в системе сосуществуют две фазы – моноарсениды олова и германия. Поскольку при исследовании сплавов политемпературного разреза Sn–GeAs наблюдалась преципитация легкоплавкого компонента, легирование моноарсенида германия проводили по разрезу SnAs–GeAs. По данным рентгенофазового анализа полученных образцов растворимость олова в GeAs по этому разрезу составляет не менее 1 мол. %. Рефлексы GeAs смещаются в сторону больших межатомных расстояний, а рассчитанные параметры моноклинной решетки плавно увеличиваются; объем элементарной ячейки возрастает от 549.1785 до 549.8522 Å³. Изучение температурной зависимости сопротивления исследуемых сплавов показало, что проводимость падает, однако в большей степени это выражено при низкой температуре, а при комнатной это изменение не столь значительно. С другой стороны, наблюдается рост коэффициента термоЭДС, а его пик смещается в область более высоких температур.

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

В настоящее время значительный интерес представляют функциональные 2D-материалы на основе соединений $A^{IV}B^V$ (где A^{IV} – Si, Ge; B^V – As, P), в частности, арсенид и фосфид германия [1–12]. Вследствие низкосимметричного строения эти соединения обладают анизотропными электрофизическими характеристиками, а их слоистая кристаллическая структура позволяет интеркалировать ионы и молекулы в межслоевое пространство, что определяет практический интерес к этим материалам.

Моноарсенид германия является непереломной однофазной фазой с областью гомогенности порядка 0.5 мол. % при 1035 К, полностью смещенной в сторону избытка германия [13]. Изучение электрофизических свойств GeAs [14], позволило установить дырочный тип проводимо-

сти этой фазы. Легирование арсенида германия, в частности оловом, дает возможность модифицировать свойства материала. Так, в [11] были получены кристаллические образцы легированного оловом GeAs и установлены хорошие термоэлектрические свойства такого материала. В то же время, при получении сплавов необходимо опираться на информацию о фазовых равновесиях в тройной системе Sn–Ge–As.

Целью настоящей работы является синтез образцов моноарсенида германия, легированного оловом, оценка значений их коэффициента термоЭДС, удельного сопротивления, коэффициента термоэлектрической мощности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе для получения образцов моноарсенида германия, легированных оловом, использовали поликристаллический зонноочи-

щенный германий ГОСТ 16154-80, олово марки ОВЧ-000, мышьяк ОСЧ-9-5. Мышьяк предварительно очищали от оксидов вакуумной сублимацией. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г.

При синтезе образцов температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой, а в качестве измерительного прибора использовали термометр контактный ТК-5. Сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 ч при температуре 800 К.

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

Измерения электрического сопротивления проводили методом амперметра-вольтметра на постоянном токе при помощи цифрового мультиметра АКИП В7-78/1. Для исключения влияния термоЭДС измерения проводили для двух противоположных направлений измерительного тока фиксированной величины. Относительная погрешность измерения электрического сопротивления исследованных образцов не превышала 2 %. Температурные зависимости термоЭДС измерены по дифференциальной методике с использованием высокочувствительного вольтметра Agilent 34420A. Материалом зондов служила медная проволока чистотой 99.99%. Исследования температурных зависимостей электрического сопротивления и термоЭДС в интервале 80-300 К проводили с помощью измерительной ячейки, помещенной в криостат, охлаждаемый жидким азотом. Рабочий объем криостата откачивался до остаточного давления ~ 1.33 Па. Увеличение температуры с постоянной скоростью осуществляли с помощью двух резистивных нагревателей. Для исследования температурной зависимости термоЭДС поддерживали градиент температуры 12-20 К, обеспечиваемый подачей различных напряжений от двух одинаковых источников постоянного тока к нагревателям. Относительная погрешность измерения значений термоЭДС составила не более 3 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер фазовых равновесий в тройной системе Sn-As-Ge достаточно сложен, поскольку

в двойной системе Ge-As существуют две промежуточные фазы – моно- и диарсенид германия [15, 16], а в системе Sn-As помимо моноарсенида олова присутствует фаза состава Sn_4As_3 , плавящаяся инконгруэнтно. При исследовании ряда политермических сечений фазовой диаграммы тройной системы Sn-As-Ge нами было установлено, что фазовое субсолидусное разграничение осуществляют разрезы SnAs-GeAs, SnAs-GeAs₂, Sn₄As₃-GeAs и Ge-Sn₄As₃ [17-19]. При этом в системе в концентрационной области с содержанием мышьяка менее 50 мол. % реализуются четырехфазные перитектические равновесия $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ (834 К) и $L + \text{GeAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ (821 К), а также невариантное равновесие с участием олова, германия и Sn₄As₃ при температуре, близкой к точке плавления чистого олова. Экспериментальное исследование политермических разрезов $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}$ - $\text{Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$, SnAs- $\text{Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$, SnAs-GeAs и SnAs-GeAs₂ позволило установить, что в системе Sn-As-Ge существуют также еще два равновесия перитектического характера: $L + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$ (838 К) и $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$ (843 К).

В тройной системе твердым растворам на основе моноарсенида германия должна отвечать область, конфигурация которой изменяется по мере роста температуры и при изменении концентрации компонентов. Исследование сечения Sn-GeAs [20] показало, что в равновесных образцах олово присутствует вплоть до 60 мол. % арсенида германия (рис. 1). Однако во всех образцах наблюдалась преципитация легкоплавкого компонента, что приводило к значительным экспериментальным трудностям в ходе синтеза сплавов. При встраивании в решетку арсенида германия олово образует нейтральные примесные центры $\text{Sn}_{\text{Ge}}^{\times}$, при этом формируются вакансии мышьяка, что не только приводит к разупорядочению структуры, но и должно уменьшать значение термоЭДС. В связи с этим была предпринята попытка легирования арсенида германия оловом по разрезу SnAs-GeAs.

По данным [21] сплавы представляют собой гетерофазную смесь моноарсенидов олова и германия, а фазовая диаграмма системы SnAs-GeAs характеризуется наличием температурной горизонтальной линии при 838 К (рис. 2). Политермическое сечение SnAs-GeAs не является квазибинарным, однако может осуществлять фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояния системы Sn-As-Ge.

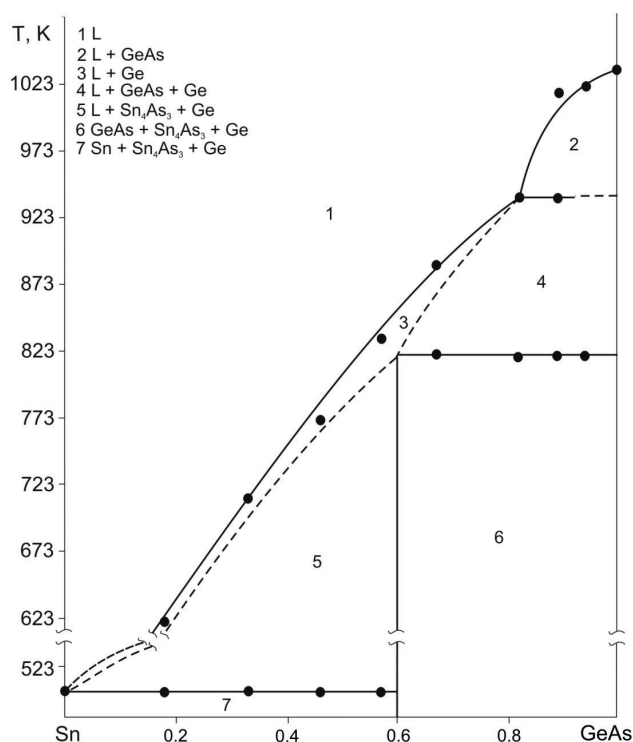
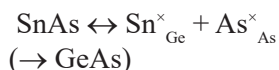


Рис. 1. Т-х диаграмма политемического разреза Sn–GeAs [20]

В настоящей работе были получены образцы арсенида германия, содержащие до 1 мол. % арсенида олова. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) рефлексы GeAs смещаются в сторону больших межatomных расстояний, а рассчитанные параметры моноклинной решетки плавно увеличиваются (табл. 1). Объем элементарной ячейки возрастает от 549.1785 до 549.8522 Å³. Это свидетельствует о формировании твердого раствора олова в арсениде германия.

При легировании арсенидом олова происходит встраивание олова в решетку арсенида германия согласно квазихимической реакции:



Исследование температурных зависимостей термоэдс и удельного электрического сопротивления сплавов Ge_{1-x}Sn_xAs (рис. 4а и 4б) показали, что все полученные материалы являются полупроводниками. Положительный знак термоэдс указывает на то, что как нелегированные, так и

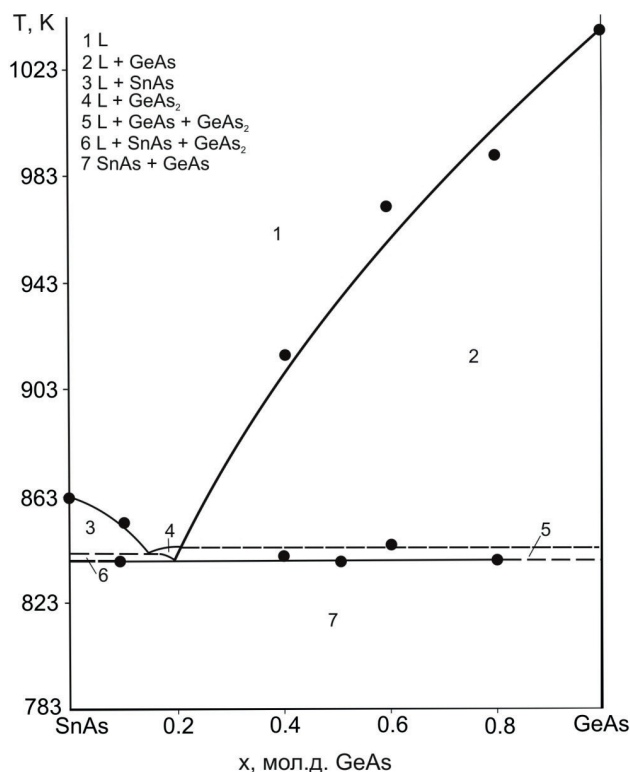


Рис. 2. Т-х диаграмма политемического разреза SnAs–GeAs [21]

легированные оловом образцы имеют дырочный тип проводимости.

Формирование примесных центров $\text{Sn}_{\text{Ge}}^{\times}$ должно приводить к увеличению удельного электрического сопротивления вследствие снижения подвижности носителей заряда. Действительно, как показывают данные, представленные на рис. 4а, величина удельного электрического сопротивления увеличивается с ростом содержания олова в сплаве, однако в большей степени это выражено при низкой температуре, а при комнатной это изменение не столь значительно.

Зависимость термоэдс от температуры (рис. 4б) характеризуется наличием максимума в области 240 К, а абсолютные значения увеличиваются с ростом доли Sn, что объясняется уменьшением подвижности носителей заряда (дырок) и является характерным для полупроводниковых материалов.

Оценка коэффициента термоэлектрической мощности, определяемого как $PF = S^2/\rho$, где S – значение термоэдс, ρ – удельное электрическое

Таблица 1.

Параметры (Å) кристаллической структуры сплавов Ge_{1-x}Sn_xAs

Состав сплава x, мол. д.	a	b	c	β	Объем элементарной ячейки, Å ³
0	22.03831	3.78841	9.49219	136.13464	549.1785
0.005	22.03805	3.78968	9.49497	136.14448	549.4194
0.010	22.04987	3.78808	9.49647	136.11547	549.8522

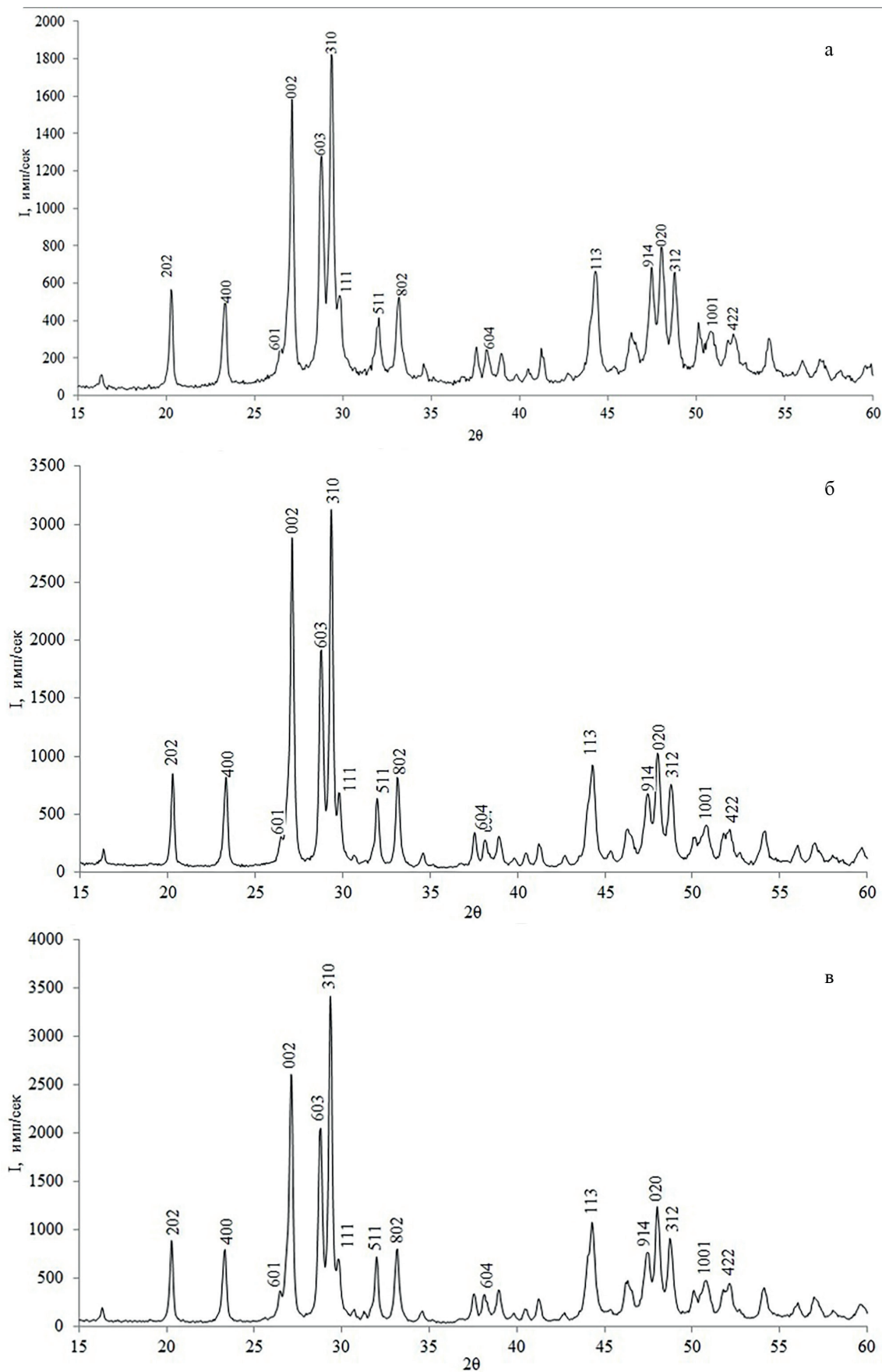


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов: а – GeAs; б – $\text{Ge}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{As}$; в – $\text{Ge}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{As}$.

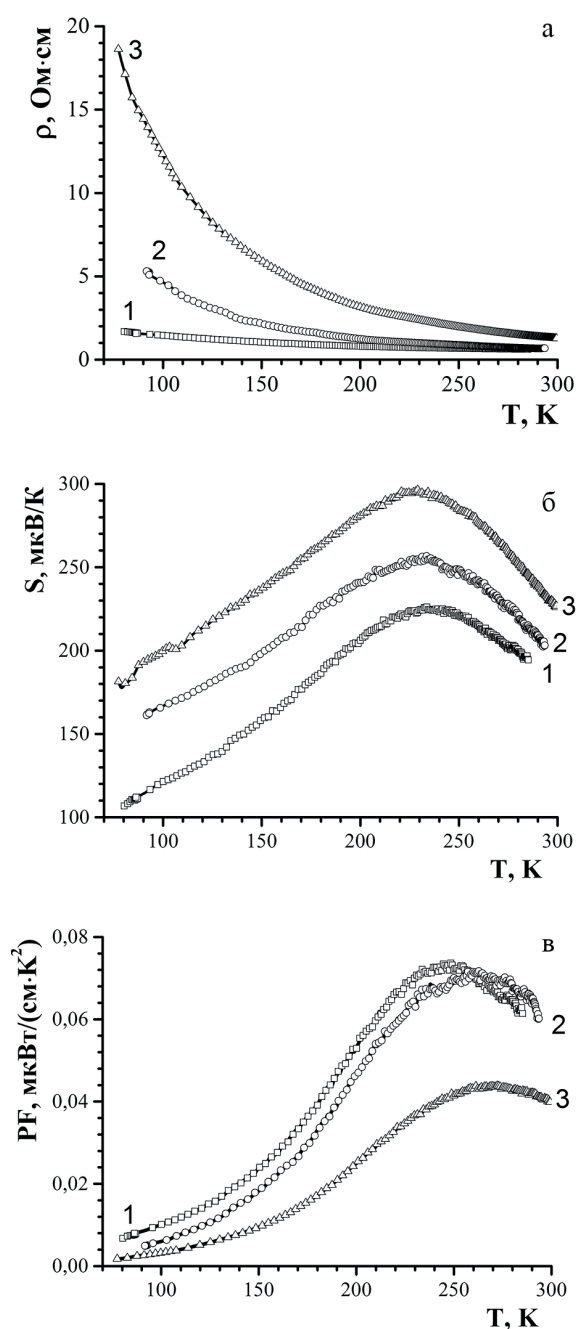


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а), коэффициента термоЭДС (б) и коэффициента термоэлектрической мощности (в) для сплавов: 1 – GeAs, 2 – $\text{Ge}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{As}$, 3 – $\text{Ge}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{As}$

сопротивление материала, показала, что добавление олова приводит к его понижению и смещению максимума в сторону высоких температур. Получение монокристаллических или сильно текстурированных поликристаллических легированных оловом образцов GeAs должно способствовать улучшению термоэлектрических свойств этого материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В тройной системе Sn–As–Ge в отличие от сечения Sn–GeAs разрез SnAs–GeAs осуществляет фазовое субсолидусное разграничение и ниже 838 К в системе сосуществуют две фазы – моноарсениды олова и германия. Растворимость олова в GeAs по этому разрезу составляет не менее 1 мол. %. Легирование GeAs оловом приводит к росту коэффициента термоЭДС и удельного электрического сопротивления, что является следствием снижения величины подвижности носителей заряда (дырок) по причине рассеяния на атомах Sn, что особенно сильно проявляется в области низких температур.

Рентгенофазовый анализ проведен на оборудовании ЦКПНО ВГУ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barreteau C., Michon B., Besnard C., Giannini E. // *Journal of Crystal Growth*, 2016, vol. 443, pp. 75-80. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019
2. Shojaei F., Kang H. S. // *The Journal of Physical Chemistry*, 2016, vol. 120, pp. 23842-23850. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07903
3. Zhou L., Guo Y., Zhao J. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, vol. 95, pp. 149-153. DOI: 10.1016/j.physe.2017.08.016
4. Cheng A. Q., He Z., Zhao J., Zeng H., Chen R. S. // *ACS applied materials & interfaces*, 2018. DOI: 10.1021/acsami.7b17560
5. Wang F. Q., Guo Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. // *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, pp. 9300-9307. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03279
6. Zhao T., Sun Y., Shuai Z., Wang, D. // *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, pp. 6261-6268. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01343
7. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashae D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Z. F. // *Science*, 2008, vol. 320, pp. 634-638. DOI: 10.1126/science.1156446
8. Zou D. F., Yu C. B., Li Y. H., Ou Y. // *Chinese Physics Letters*, 2017, vol. 34, pp. 117-202.
9. Shojaei F., Hahn J. R., Kang H. S. // *Journal of Materials Chemistry*, 2017, vol. 5, pp. 22146-22155. DOI: 10.1039/C7TA07107H
10. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. // *J. Solid State Chem.*, 2015, vol. 224, pp. 62-70. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.04.021
11. Kathleen L., S. Kamali, Ericsson T., Bellard M., Kovnir K. // *Chem. Mater.* 2016, vol. 28, pp. 2776-2785. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00567

12. Гончаров Е.Г. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия. Воронеж, изд. ВГУ, 1989, 208 с.
13. Угай Я.А., Попов А.Е., Гончаров Е.Г. // Журнал неорганической химии, 1982, т. 27, № 7, с. 1782-1787.
14. Угай Я.А., Попов А.Е., Гончаров Е.Г. // Неорганические материалы, 1983, т.19, № 2, с. 190-192.
15. Wadsten T. // Thermochim. Acta, 1977, vol. 21, pp. 285–290.
16. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. // Bull. Alloy Phase Diagrams, 1985, vol. 6, pp. 250–254.
17. Семенова Г.В., Кононова Е.Ю., Сушкова Т.П. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2013, Т.15, № 3, с. 345-351.
18. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, vol. 59, № 12, pp. 1510–1513. DOI: 10.1134/S0036023614120225
19. Проскурина Е.Ю., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2016, Т.18, № 2, с. 241-247.
20. Семенова Г.В., Сушкова Т. П., Проскурина Е. Ю. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2015, № 1, с. 49-53.
21. Проскурина Е.Ю., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. // XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов, 27 июня-1 июля 2016 г., Воронеж, 2016, с. 195-196.

Воронежский государственный университет
Проскурина Е. Ю., ассистент кафедры общей и неорганической химии
Тел.: +7 (473) 220-86-10
E-mail: semen157@chem.vsu.ru

Voronezh State University;
Proskurina E. U., PhD., assistant lecturer,
Department of general and inorganic chemistry
Ph.: +7 (473) 220-86-10
E-mail: semen157@chem.vsu.ru

Семенова Г. В., д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии
Тел.: +7 (473) 220-86-10
E-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova G. V., PhD, DSci, professor, Department of general and inorganic chemistry
Ph.: +7 (473) 220-86-10
E-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Т. П., к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии
Тел.: +7 (473) 220-86-10
E-mail: sushtp@yandex.ru

Sushkova T. P., PhD, associate professor, Department of general and inorganic chemistry
Ph.: +7 (473) 220-86-10
E-mail: sushtp@yandex.ru

Воронежский государственный технический университет
Макагонов В. А., к. физ.-мат. наук, МНС кафедры физики твердого тела
Тел.: +7 (473) 246-66-47
E-mail: vlad_makagonov@mail.ru

Voronezh State Technical University
Makagonov V. A., PhD, junior researcher, Department of Solid State Physics
Ph.: +7 (473) 246-66-47
E-mail: vlad_makagonov@mail.ru

ALLOYING WITH TIN OF THE GERMANIUM MONOARSENIDE

E.U. Proskurina¹, V.A. Makagonov², T.P. Sushkova¹, G.V. Semenova¹

¹Voronezh State University

²Voronezh State Technical University

Abstract. Materials based on the A^{IV}B^V compounds, for instance, GeAs, due to the low-symmetry structure, have anisotropic electrophysical characteristics, and doping of the phase, in particular by tin, allows to modify the properties of the material. In a ternary system, solid solutions based on germanium monoarsenide should correspond to a region whose configuration changes with increasing temperature and with a change in the concentration of the components. In obtaining alloys, it is necessary to rely on informa-

tion on phase equilibria in the Sn–Ge–As ternary system. In this system, at temperatures of 843, 838, 834, 821 K, the invariant peritectic equilibria $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$, $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$, $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$ и $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$ are being implemented. It is found that, unlike the Sn–GeAs cross section, the SnAs–GeAs cross section realizes a phase subsolidus demarcation, and below 838 K there are two phases coexisting in the system – the tin monoselenide and the germanium monoselenide. Since the precipitation of a low-melting component was observed in the alloys of the Sn–GeAs polythermal section, the germanium monoarsenide was doped along the SnAs–GeAs section. According to the X-ray diffraction analysis of the obtained samples of germanium arsenide, the solubility of tin in GeAs along this section is at least 1 mol. %. The GeAs reflexes are shifted toward larger interatomic distances, and the calculated parameters of the monoclinic lattice are gradually increasing; the volume of a unit cell increases from 549.1785 to 549.8522 Å³. A study of the temperature dependence of the resistance of the investigated alloys showed that the conductivity decreases, but to a greater extent this is expressed at a low temperature, and at room temperature this change is not so significant. On the other hand, an increase in the thermo-emf coefficient is observed, and its peak shifts to higher temperatures.

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

REFERENCES

1. Barreteau C., Michon B., Besnard C., Gianni E. // *Journal of Crystal Growth*, 2016, vol. 443, pp. 75–80. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019
2. Shojaei F., Kang H. S. // *The Journal of Physical Chemistry*, 2016, vol. 120, pp. 23842–23850. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07903
3. Zhou L., Guo Y., Zhao J. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, vol. 95, pp. 149–153. DOI: 10.1016/j.physe.2017.08.016
4. Cheng A. Q., He Z., Zhao J., Zeng H., Chen R. S. // *ACS applied materials and interfaces*, 2018. DOI: 10.1021/acsami.7b17560
5. Wang F. Q., Guo Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. // *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, pp. 9300–9307. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03279
6. Zhao T., Sun Y., Shuai Z., Wang, D. // *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, pp. 6261–6268. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01343
7. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Z. F. // *Science*, 2008, vol. 320, pp. 634–638. DOI: 10.1126/science.1156446
8. Zou D. F., Yu C. B., Li Y. H., Ou Y. // *Chinese Physics Letters*, 2017, vol. 34, pp. 117–202.
9. Shojaei F., Hahn J. R., Kang H. S. // *Journal of Materials Chemistry*, 2017, vol. 5, pp. 22146–22155. DOI: 10.1039/C7TA07107H
10. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. // *J. Solid State Chem.*, 2015, vol. 224, pp. 62–70. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.04.021
11. Kathleen L., Kamali S., Ericsson T., Bellard M., Kovnir K. // *Chem. Mater.* 2016, vol. 28, pp. 2776–2785. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00567
12. Goncharov E. G. *Poluprovodnikovye fosfidy i arsenidy kremniya i germa-niya*. Voronezh, izd. VGU, 1989, 208 p.
13. Ugai Ya. A., Popov A. E., Goncharov E. G. // *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 1982, t. 27, № 7, pp. 1782–1787.
14. Ugai Ya. A., Popov A. E., Goncharov E. G. // *Neorganicheskie materialy*, 1983, t. 19, № 2, pp. 190–192.
15. Wadsten T. // *Thermochim. Acta*, 1977, vol. 21, pp. 285–290.
16. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1985, vol. 6, pp. 250–254.
17. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, T. 15, № 3, pp. 345–351.
18. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, Vol. 59, № 12, pp. 1510–1513. DOI: 10.1134/S0036023614120225
19. Proskurina E. Yu., Semenova G. V., Sushkova T. P. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2016, T. 18, № 2, pp. 241–247.
20. Semenova G. V., Sushkova T. P., Proskurina E. Yu. // *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2015, № 1, pp. 49–53.
21. Proskurina E. Yu., Semenova G. V., Sushkova T. P. // *XI Mezhdunarodnoe Kurnakovskoe soveshchanie po fiziko-khimicheskomu analizu: sbornik trudov*, 27 iyunya–1 iyulya 2016 g., Voronezh, 2016, pp. 195–196.