

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{Sn}_4\text{As}_3$

© 2011 Г. В. Семенова, Е. Ю. Кононова, Т. П. Сушкова, Э. А. Долгополова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 18.03.2011 г.

**Аннотация.** Методом рентгенофазового анализа установлено существование непрерывного ряда твердых растворов в системе  $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{Sn}_4\text{As}_3$ . Расчет температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса показал, что эти твердые растворы термодинамически устойчивы, критическая температура возможного распада составляет всего 367 К и соответствует составу 0,48 мол.д.  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ .

**Ключевые слова:** фосфид олова, арсенид олова, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, устойчивость твердого раствора, критическая температура распада.

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$  характеризуются ярко выраженной анизотропией свойств, являющейся результатом их низкосимметричного кристаллохимического строения [1]. Вследствие этого соединения данного класса обладают интересными электрофизическими и оптическими свойствами, что делает их весьма перспективными материалами, например, при создании детекторов инфракрасного излучения.

Слоистая структура, различие межатомных расстояний внутри слоев и между слоями приводит к возможности интеркаляции как собственных, так и чужеродных атомов. Это позволяет использовать фосфиды в качестве функциональных катализаторов, отрицательных электродных материалов для ионно-литиевых аккумуляторов [2—4]. Полупроводниковый  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  является перспективным для создания термоэлектрических материалов, солнечных элементов [5].

Анализ имеющихся в литературе сведений показывает, что данные о фазовых диаграммах бинарных систем  $\text{Sn} - \text{As}$  и  $\text{Sn} - \text{P}$  достаточно многообразны и в ряде случаев требуют уточнения. В обзорной работе [6] показано, что в двойной системе олово — фосфор существует два синтетических равновесия:  $\text{L}_1 + \text{L}_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{L}_2 + \text{L}_3 \leftrightarrow \text{SnP}_3$ ; еще одна промежуточная фаза  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  плавится конгруэнтно. В системе олово — мышьяк установлено существование двух соединений:  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  разлагается по перитектической схеме,  $\text{SnAs}$  плавится конгруэнтно [7].

Сведения о характере равновесий в тройной системе  $\text{Sn} - \text{P} - \text{As}$  в литературе практически отсутствуют. В то же время большой интерес представляет установление пределов растворимости в твердом состоянии между обладающими одинаковой структурой соединениями  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ . Возможность непрерывного изменения свойств системы при изменении состава открывает широкие перспективы при создании материалов с варьируемыми свойствами.

Соединения  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  характеризуются однотипным характером связи и кристаллохимическим строением, благоприятным является и «размерный» фактор, поскольку разница радиусов фосфора и мышьяка составляет 9%. Таким образом, между этими соединениями в принципе возможно формирование непрерывного ряда твердых растворов.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании методом рентгенофазового анализа твердофазной растворимости в системе  $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{Sn}_4\text{As}_3$  и термодинамической оценке устойчивости твердого раствора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли однократным методом в два этапа: предварительно синтезировали фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ , затем из полученных двойных соединений готовили сплавы, составы которых отвечают политемпературному разрезу  $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_4\text{P}_3$ .

В качестве исходных компонентов использовали олово марки ОВЧ-000, мышьяк ОСЧ-9-5 (очи-

щенный вакуумной сублимацией), фосфор ОСЧ-9-5. Кварцевые ампулы с навесками вакуумировали до остаточного давления  $5 \times 10^{-4}$  гПа. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  г.

При синтезе арсенида олова  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  нагрев муфельной печи осуществляли следующим образом: поднимали температуру со скоростью 120—150 К/ч до 520 К (температура плавления Sn 505 К), после чего делали изотермическую выдержку в течение 30 мин для взаимодействия жидкого олова с мышьяком. Далее печь нагревали до температуры  $\sim 1120$  К, что на 30 К превышает температуру плавления мышьяка. Расплав подвергали изотермической выдержке (3 ч.), затем печь медленно охлаждали. Аналогичным способом проводили синтез фосфида олова  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , производя нагрев до температуры 863 К.

Полученные бинарные сплавы измельчали, а затем рассчитанные навески сплавляли между собой в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900 К (температура инконгруэнтного разложения  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  — 861 К, температура синтетического распада фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  — 832 К). Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 ч при температуре 800—820 К, не достигая эффекта расплавления.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 с фильтрованным  $\text{Cu K}_\alpha$  излучением ( $\lambda = 0.154059$  нм). Для индентирования полученных дифрактограмм использовали таблицы JCPDS [8].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в виде штрих — диаграмм представлены результаты рентгенофазового анализа отожженных сплавов системы  $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_4\text{P}_3$ . Особого внимания заслуживало исследование возможности присутствия в этих сплавах моноарсенида олова, поскольку  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  образуется по перитектической схеме  $\text{L} + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$ . Сопоставление данных для исследуемых образцов и моноарсенида олова (рис. 1) указывает, что на дифрактограммах фиксируются только рефлексы, характерные для арсенида или фосфида олова состава  $\text{Sn}_4\text{B}_3$ , каких-либо других фаз не обнаруживается.

С ростом молярной доли фосфида олова наблюдается закономерное смещение наиболее характерных линий в сторону больших углов. При этом в анионной подрешетке меньший по размеру атом фосфора замещает атом мышьяка, что приводит к уменьшению межплоскостных расстояний.

Как следует из приведенных на рис. 1 данных, в системе  $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_4\text{P}_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов. Известно, что при температурах ниже солидуса возможен распад твердых растворов, приводящий к изменению эксплуатационных характеристик материала, в связи с чем актуальна оценка стабильности применяемых твердых растворов.

Представление о субсолидусной области фазовой диаграммы можно получить из рассмотрения температурно — концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала с помощью методов геометрической термодинамики. В случае распада твердого раствора определение составов равновесных фаз при фиксированной температуре сводится к построению общей касательной к кривой концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала, что является графическим выполнением условия термодинамического равновесия гетерогенной системы в форме равенства химических потенциалов данного компонента в каждой из сосуществующих фаз [9].

Критерий устойчивости псевдобинарных сплавов можно записать в форме  $\partial^2 G^S / \partial x^2 = \partial^2 G^M / \partial x^2 > 0$ , где  $G^S$  — молярная свободная энергия Гиббса твердого раствора,  $G^M$  — свободная энергия смешения (учет химических потенциалов  $\mu^0$  чистых компонентов, входящих в  $G^S = G^M + x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0$ , не приводит к изменению формы  $G$ -кривой).

В рамках теории регулярных растворов свободная энергия смешения может быть рассчитана по формуле:

$$G^M = x(1-x)W + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (1)$$

где  $W$  — параметр взаимодействия (энергия взаимодействия) в твердой фазе.

Поскольку для исследуемой системы в литературе отсутствуют какие-либо сведения о величине  $W$ , определение параметра взаимодействия возможно лишь на основе экспериментального исследования или оценки с использованием модельных приближений. Произведение  $x(1-x)W$  в формуле (1) представляет собой энтальпию смешения  $H^M$  твердого раствора. Эту величину можно оценить на основе кристаллохимической теории изоморфных смесей, предложенной В. В. Урусовым [10]. Для энтальпии смешения в [10] получена обобщенная (кристаллохимическая) формула:

$$H^M = x(1-x)cmnz_M z_x (\Delta R / R)^2, \quad (2)$$

где  $x$  — состав твердого раствора,  $m = k + 1$  — число атомов в формуле соединения  $M_k X_k$ ,  $z$  — условный заряд,  $n$  — координационное число замещаемого

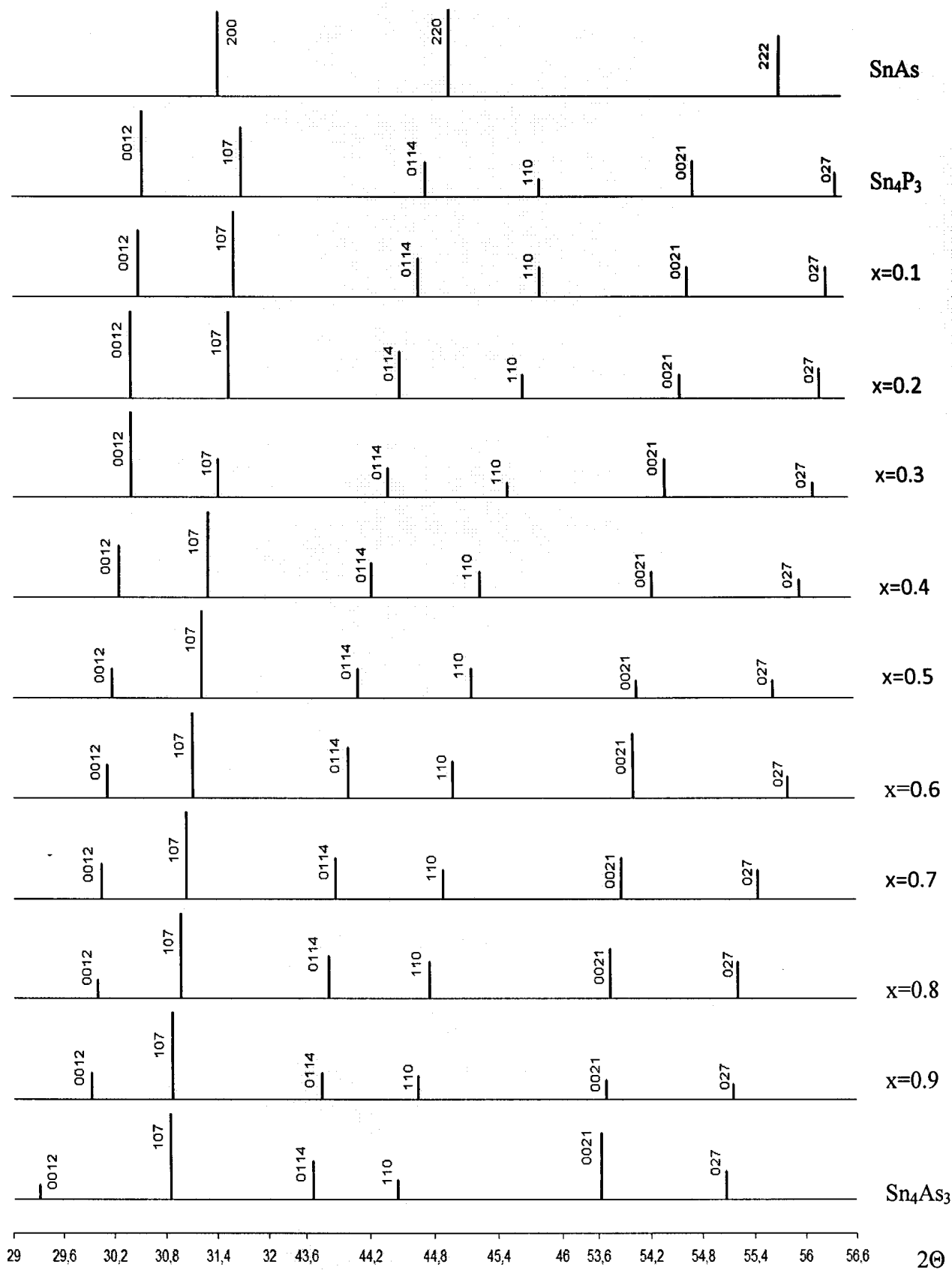


Рис. 1. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза  $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_4\text{P}_3$ , где  $x$  — молярная доля  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  в сплаве

**Таблица 1.** Значения межатомных расстояний  $R$  в соединениях  $\text{Sn}_4\text{B}_3$  [11]

Типы связей	Межатомные расстояния ( $R$ ), нм	
	$\text{Sn}_4\text{P}_3$	$\text{Sn}_4\text{As}_3$
Sn — Sn	0,3242	0,3245
$\text{Sn}_1 - \text{B}_1$	0,2655	0,2753
$\text{Sn}_2 - \text{B}_2$	0,2946	0,3018
$\text{Sn}_3 - \text{B}_3$	0,2762	0,2853

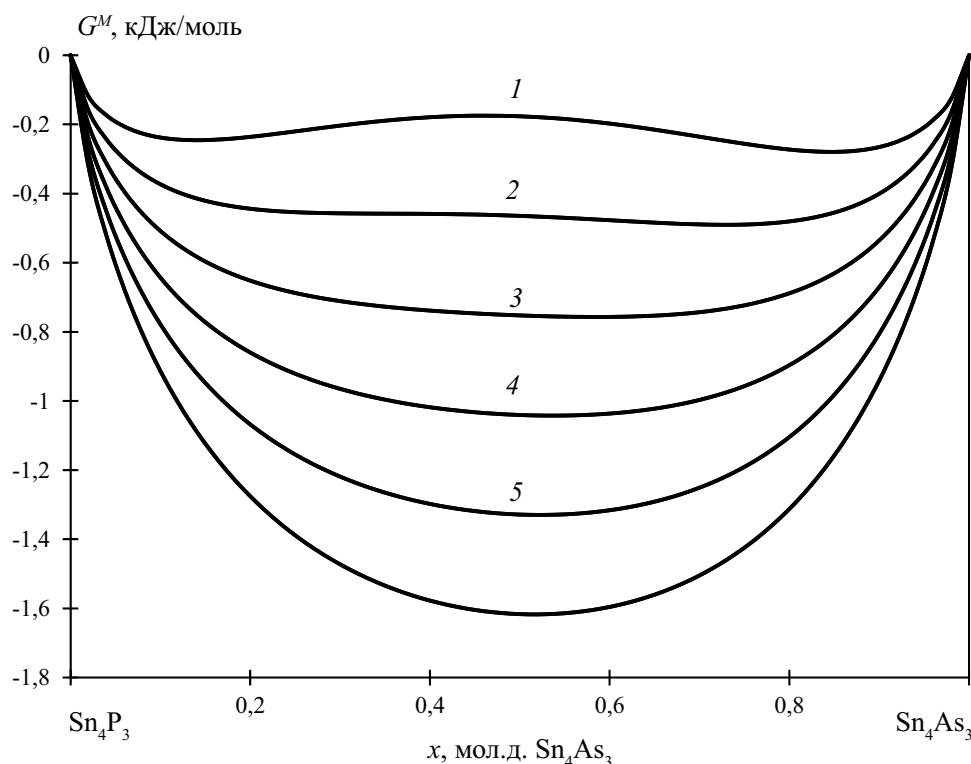
атома,  $c$  — эмпирическая константа, связанная с ионностью соединений,  $\Delta R = R_2 - R_1$  ( $R_2 > R_1$ ) — разность межатомных расстояний в соединениях, образующих твердый раствор,  $R = x_1 R_1 + x_2 R_2$  — среднее межатомное расстояние в твердом растворе.

При вычислении энтальпии смешения по уравнению (2) нами были использованы следующие параметры:  $m = 7$ , эмпирическая константа  $c = 29307.6$  Дж/моль для соединений данного типа [10]. Поскольку для кристаллической структуры изоморфных арсенида и фосфида олова характерно октаэдрическое окружение атомов, координацион-

ное число  $n = 6$ . Условные заряды принимали равными  $z_M = 2, z_X = 2,66$ . При этом считали, что фосфор или мышьяк образуют 6 связей с атомами олова, а у олова половина атомов имеет 6 связей с элементом пятой группы, а другая половина — только 3, или формально на олово приходится 4,5 связей. Соотношение  $4,5 : 6 = 2 : 2,66$ , принимая для олова степень окисления +2. Поскольку замещение атомов фосфора атомами мышьяка происходит статистически, межатомные расстояния  $R$  рассчитывали как среднее арифметическое длин связей между атомом олова и атомами мышьяка (фосфора) в неэквивалентных положениях [11] (табл. 1).

Так как величина  $(\Delta R / R)$  зависит от молярности твердого раствора, то и величина энтальпии смешения будет зависеть от состава, что в конечном итоге приводит к асимметрии  $G^M - x$  кривых. Энтропия смешения при образовании твердого раствора в рамках этой модели считается равной конфигурационной энтропии идеального раствора.

По уравнению (1) с учетом (2) была рассчитана концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения твердой фазы ( $G^M - x$  кривые) для различных значений температуры (рис. 2). Появление на  $G^M - x$  кривых участков с отрицательной кривизной при температуре ниже 370 К указывает на



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения в системе  $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{Sn}_4\text{As}_3$  при температуре (К): 1 — 300, 2 — 350, 3 — 400, 4 — 450, 5 — 500, 6 — 550

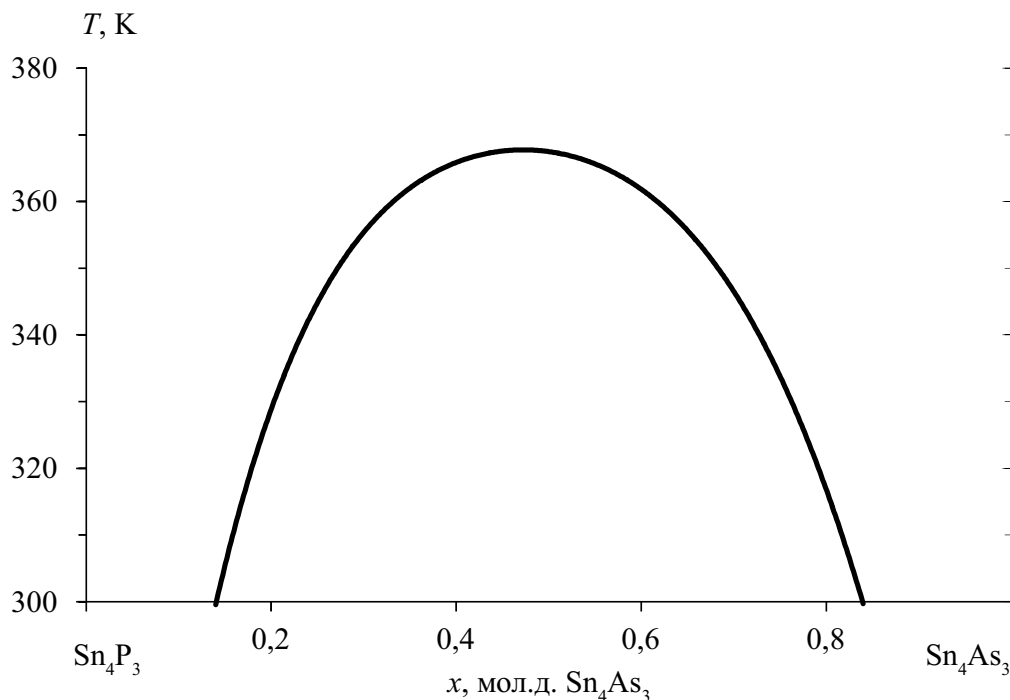


Рис. 3. Область возможного распада твердого раствора в системе  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ — $\text{Sn}_4\text{As}_3$

термодинамическую нестабильность твердого раствора при этих температурах. На рис.3 представлена область возможного распада твердого раствора. Она немного асимметрична: при комнатной температуре протяженность гомогенного твердого раствора со стороны  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  чуть больше, чем со стороны  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  (16 и 14 мол. % соответственно). Это, видимо, связано с большей легкостью вхождения меньшего по размеру атома фосфора в решетку  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ . Критическая температура распада достаточно низкая, она составляет 367 К и соответствует составу 0,48 мол.д.  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода рентгенофазового анализа установлено существование непрерывного ряда твердых растворов в системе  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ — $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . Термодинамический анализ позволяет сделать вывод об устойчивости твердых растворов  $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_x(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{1-x}$ , поскольку при столь низкой критической температуре (367 К) распад мало вероятен из-за малой скорости диффузии атомов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров Е. Г. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
2. Kovnir K. A., et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. № 7. С. 3756—3762.
3. Kovnir K. A., et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2009. V. 182. № 5. P. 630—639.
4. Kim Y., et al. // Adv. Mater. 2007. № 19. P. 92—96.
5. Zaikina V., et al. // J. Chem. Mater. 2008. V. 20. № 7. P. 2476—2483.
6. Okamoto H. // J. of Phase Equilibria. 1993. V. 14. № 2. P. 263—264.
7. Gokcen N. A. // Bulletin of alloy phase diagrams. 1990. V. 11. № 3. P. 243—245.
8. JCPDS (Powder Difrakction File, Swarthmore: Joint Committee of Powder Difrakction Standards ). 1989.
9. Глазов В. М. Основы физической химии. М.: Высш. шк., 1981. 456 с.
10. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
11. Olofsson O. X-ray investigation of the tin-phosphorus system // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. P. 1659—1660.

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

Semenova Galina V. — grand PhD (chemistry), professor, general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

*Кононова Е.Ю.* — студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет

*Сушкова Татьяна Павловн* — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208610

*Долгополова Эмма Александровна* — к.х.н., зам. директора по учебной работе, Корпоративный университет «ЭФКО»; тел.: (910) 2470931, e-mail: emma@phys.vsu.ru

*Kononova E.Y.* — a 5 course student of chemistry Faculty, Voronezh State University

*Sushkova Tatyana P.* — PhD (chemistry), assistant professor, general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610

*Dolgopolova Emma A.* — PhD (chemistry), deputy director of education, Corporate University «ЭФКО»; tel.: (910) 2470931, e-mail: emma@phys.vsu.ru