

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Sn—As—Ge

© 2016 Е. Ю. Проскурина, Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 3940018 Воронеж, Россия
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2016 г.

Аннотация: По результатам рентгенофазового и дифференциального термического анализа построены T - x диаграммы политермических разрезов $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$ и $\text{SnAs—Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$ системы Sn—As—Ge. Установлено, что четырехфазные перитектические превращения $\text{L} + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$ и $\text{L} + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$ реализуются при температурах 843 и 838 К соответственно. Представлена топологическая схема фазовых равновесий в тройной системе Sn—As—Ge.

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

ВВЕДЕНИЕ

Открытие графена стимулировало значительный интерес к двумерным (2D) материалам. С этой точки зрения, перспективным представляется использование полупроводниковых соединений класса $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$, характеризующихся слоистой структурой со слабыми связями между слоями. Наличие летучих компонентов создает определенные трудности при синтезе этих соединений, поэтому в [1] предпринята попытка получения образцов GeP в присутствии висмута или олова. В последнем случае формировались легированные оловом материалы, обладающие интересными полупроводниковыми свойствами. Развитие этого направления сдерживается практическим отсутствием сведений о фазовых равновесиях в тройных системах $\text{A}^{\text{IV}}\text{—B}^{\text{V}}\text{—Sn}$. В связи с этим изучение фазовой диаграммы системы Sn—As—Ge является актуальной задачей, поскольку синтез многокомпонентных сплавов базируется на информации о фазовых равновесиях.

В работах [2—4] были изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе Sn—As—Ge в области малого содержания летучего компонента (менее 50 мол.% мышьяка). Экспериментальное исследование политермических разрезов $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{—GeAs}$, Sn—GeAs, Ge—SnAs позволило установить, что в системе Sn—As—Ge реализуются два равновесия перитектического характера: $\text{L} + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{GeAs}$ ($T=834$ К); $\text{L} + \text{GeAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ ($T=821$ К).

Цель настоящей работы состояла в установлении характера фазовых равновесий в системе Sn—As—Ge в концентрационной области более 50 мол. % мышьяка и построении топологической схемы фазовых равновесий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа были исследованы политермические сечения внутри концентрационного треугольника As—SnAs—GeAs. Политермический разрез $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$ проходит через точку двойной эвтектики ($\text{GeAs}_2 + \text{As}$) в бинарной системе Ge—As и эвтектическую точку ($\text{SnAs} + \text{As}$) в системе Sn—As. Второй разрез $\text{SnAs—Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$ исходит из фигуративной точки моноарсенида олова и точки двойной эвтектики ($\text{GeAs}_2 + \text{GeAs}$) в системе Ge—As.

Трехкомпонентные сплавы, составы которых соответствуют политермическим сечениям $\text{SnAs—Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$ и $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$, готовили из олова марки ОВЧ-000, 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 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 $\Theta-\Theta$ с фокусировкой по Бреггу—Брентано. В качестве источника использовали Cu K_α излучение, шаг съемки 0.04° , время выдержки 3.0 секунды. Для расшифровки полученных дифрактограмм использовали базу данных ICDD PDF2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа некоторых сплавов разреза $\text{SnAs}-\text{Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$, из которых видно, что для всех составов в твердом состоянии фиксируются три фазы: ди- и моноарсенид германия и арсенид олова SnAs.

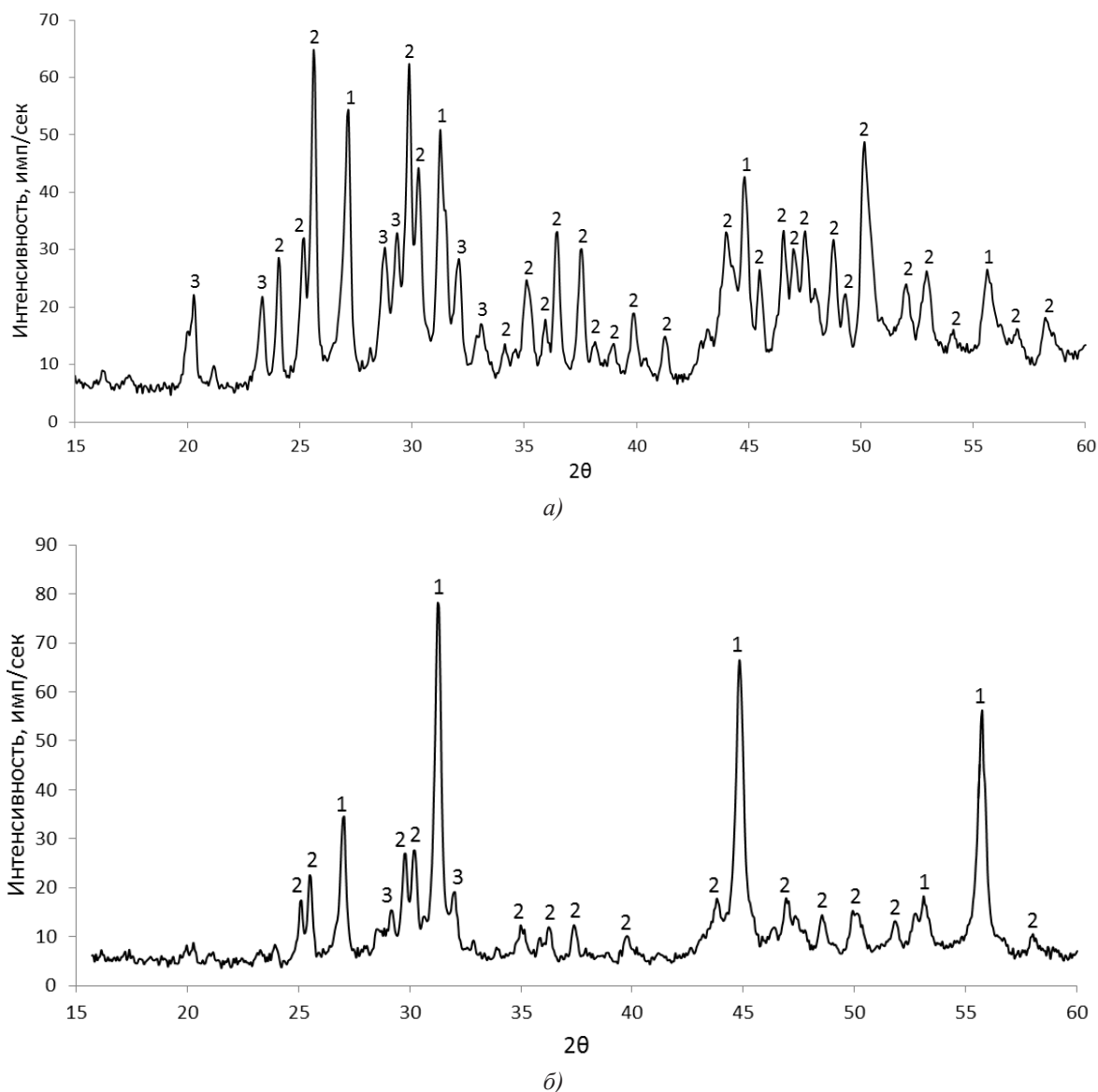


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов политермического разреза $\text{SnAs}-\text{Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$:
a — 0.15; *б* — 0.75 мол. д. SnAs. Цифрами обозначены фазы: 1 — SnAs; 2 — GeAs_2 ; 3 — GeAs

При исследовании методом дифференциального термического анализа установлено наличие трех эндотермических эффектов, причем первый эндотермический эффект для всех образцов сечения осуществлялся при температуре 838 К. В работе [2] сообщалось, что при такой же температуре была зафиксирована температурная горизонталь на фазовой диаграмме SnAs—GeAs. Совокупность полученных в настоящей работе результатов и данных рентгенофазового и дифференциального термического анализа, представленных в [2], можно интер-

претировать существованием при температуре 838 К невариантного перитектического превращения с участием трех твердых фаз $L + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$.

При исследовании политермического сечения $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}$ — $\text{Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$ установлено, что все образцы представляют собой гетерофазную смесь мышьяка, диарсенида германия и моноарсенида олова (рис. 2а, б), хотя рефлексы мышьяка немногочисленны, что объясняется высокой летучестью компонента.

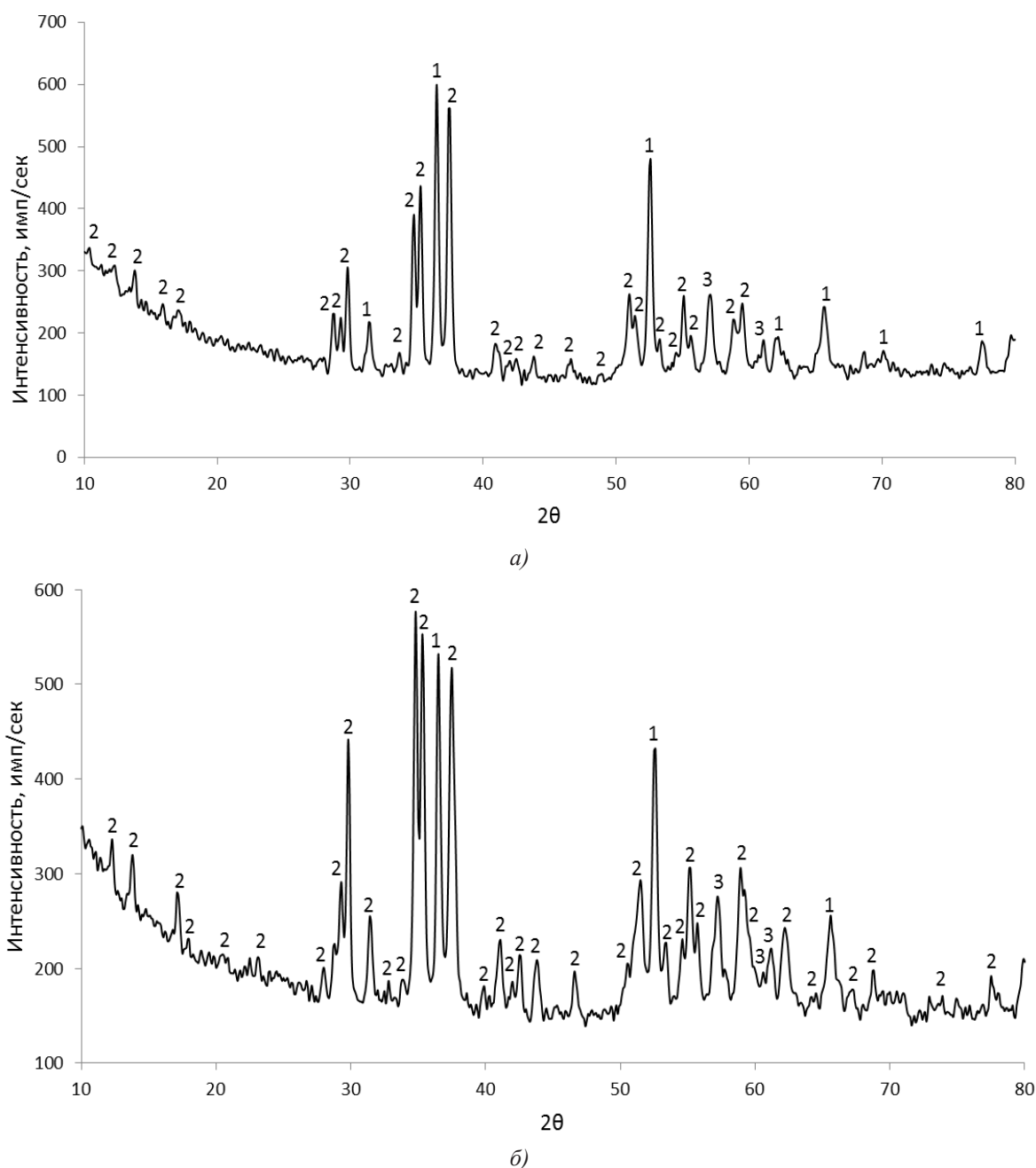


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов политермического разреза $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}$ — $\text{Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$: а — 0.50; б — 0.70 мол. д. $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}$. Цифрами обозначены: 1 — SnAs; 2 — GeAs_2 ; 3 — As

По данным метода дифференциально-термического анализа кривые нагревания сплавов политермического разреза $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$ характеризуются наличием трех эндоэффектов, причем температура первого эндотермического эффекта одинакова для всех сплавов и равна 843 К. Реализация такой же температуры на сечении SnAs—GeAs_2 позволяет сделать вывод о существовании еще одного перитектического инвариантного равновесия $\text{L+As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$.

Для правильной интерпретации результатов дифференциально-термического анализа и построения на основе этих данных фазовых диаграмм разрезов $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$ и $\text{SnAs—Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$, необходимо проанализировать фазовые равновесия в тройной системе Sn—As—Ge в данной концентрационной области.

Сплавы политермического разреза $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$ лежат в области первичной кристаллизации мышьяка $\text{L} \leftrightarrow \text{As}$ (рис. 3). Вторичная кристаллизация для сплавов, составы которых принадлежат отрезку ab , связана с линией трехфазного равновесия e_6P_1 , вдоль которой осуществляется процесс $\text{L} \leftrightarrow \text{As} + \text{SnAs}$. Процесс заканчивается в т. P_1 , где осуществляется инвариантное равновесие $\text{L} + \text{As} \leftrightarrow \text{GeAs}_2 + \text{SnAs}$. Поскольку процесс является перитектическим, т. P_1 лежит вне треугольника, соединяющего фигуративные точки твердых фаз. Согласно нашим данным температура инвариантного превращения составляет 843 К.

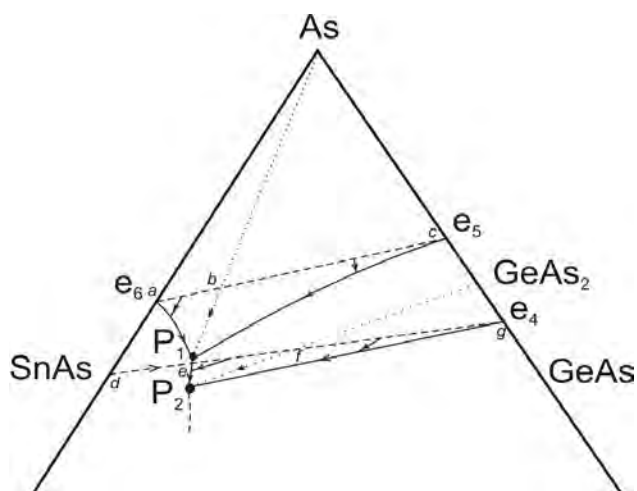


Рис. 3. Пути кристаллизации сплавов политермических разрезов $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$ и $\text{SnAs—Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$

Рис. 3. Пути кристаллизации сплавов политермических разрезов $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$ и $\text{SnAs—Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$

Для области составов, принадлежащих отрезку bc , после первичной кристаллизации мышьяка фигуративная точка жидкости попадает на кривую e_5P_1 , а значит, после процесса $\text{L} \leftrightarrow \text{As}$ будет следо-

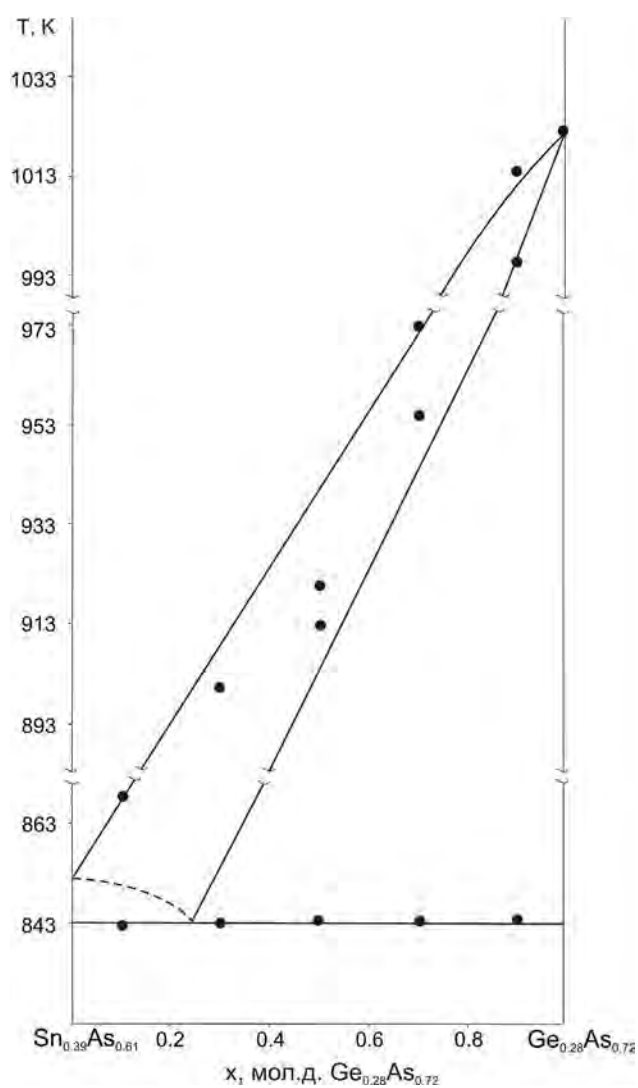


Рис. 4. T - x диаграмма политермического разреза $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}\text{—Ge}_{0.28}\text{As}_{0.72}$

Первичная кристаллизация сплавов, составы которых отвечают политермическому сечению $\text{SnAs—Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$, различна. Сплавы с большим содержанием моноарсенида олова (от фигуративной точки чистого SnAs до точки e пересечения разреза с кривой P_1P_2) характеризуются следующей последовательностью процессов:

1. $\text{L} \leftrightarrow \text{SnAs}$ (первичная кристаллизация);
2. $\text{L} \leftrightarrow \text{GeAs}_2 + \text{SnAs}$ (вторичная кристаллизация);
3. $\text{L} + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$ (третичная кристаллизация).

Более сложным представляется процесс кристаллизация сплавов, составы которых отвечают концентрационной области *eg*. Для них вначале идет кристаллизация диарсенида германия, но характер вторичной кристаллизации может быть различным. Прямая, соединяющие фигуративную точку $GeAs_2$ с точкой P_2 , делит отрезок *eg* на две части.

Для всех сплавов, составы которых отвечают интервалу *fg*, первичная кристаллизация переходит в эвтектическую кристаллизацию $L \leftrightarrow GeAs + GeAs_2$. Процесс заканчивается в точке четырехфазного равновесия $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ (т. P_2). Аналогичен характер процессов первичной и третичной кристаллизации и для сплавов концентрационной области *ef*, однако вторичная кристаллизация для них соответствует схеме $L \leftrightarrow GeAs_2 + SnAs$. На рис. 5 представлена T - x диаграмма политермического сечения $SnAs—Ge_{0.4}As_{0.6}$.

Фазовые превращения и последовательные (при понижении температуры) процессы кристаллизации в системе Sn—As—Ge иллюстрирует приведенная на рис. 6 топологическая схема фазовых равновесий [5]. Основная идея топологической схемы заключается в уменьшении трехмерной диаграммы тройной системы до одномерной схемы, которая, дает четкое представление о фазовых равновесиях в системе. Это уменьшение произво-

дится ограничением только неинвариантными и моноинвариантными превращениями, пренебрежением информации о концентрации фаз и сохранением только температурной оси.

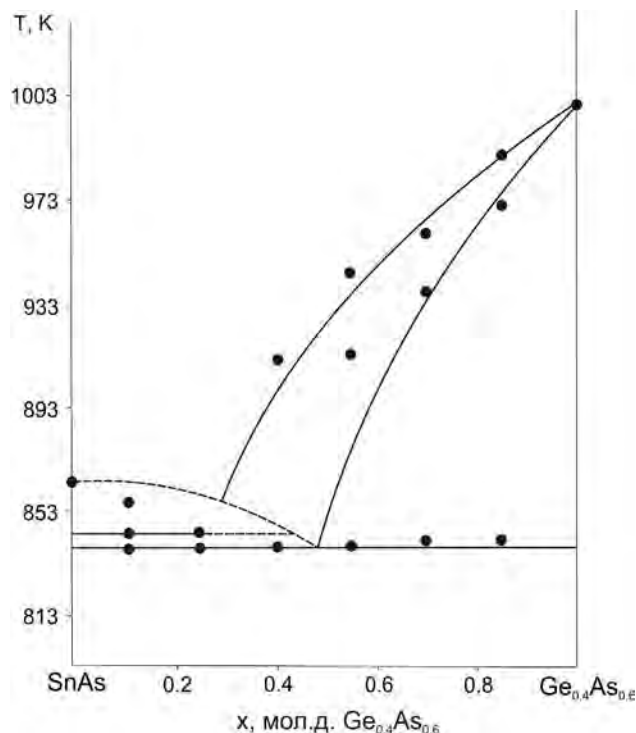


Рис. 5. T - x диаграмма политермического разреза $SnAs—Ge_{0.4}As_{0.6}$

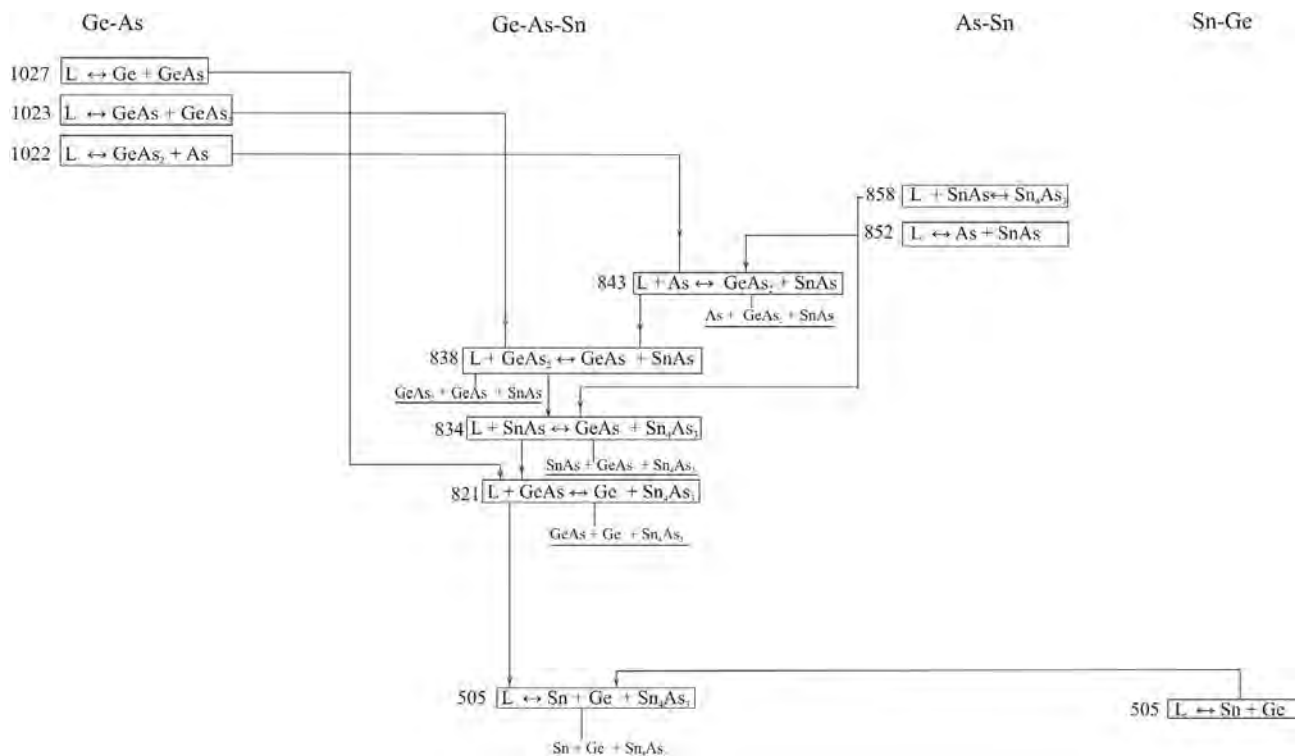


Рис. 6. Топологическая схема фазовых равновесий в системе Sn—As—Ge

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В трехкомпонентной системе Sn—As—Ge установлено наличие четырехфазных перитектических равновесий $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ и $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$, осуществляемых при температурах 843 и 838 К соответственно. По данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализа построены $T-x$ диаграммы политермических сечений $Sn_{0.39}As_{0.61}-Ge_{0.28}As_{0.72}$ и $SnAs-Ge_{0.4}As_{0.6}$. Анализ фазовых равновесий в системе Sn—As—Ge с учетом полученных данных позволил построить топологическую схему диаграммы состояния данной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee K., Synnstedt S., Bellard M., Kovnir K. // *J. Solid State Chem.*, 2015, vol. 224, pp. 62—70.
2. Kononova E. Yu., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P. // *J. Therm Anal Calorim.*, 2014, vol. 117, № 3, pp.1171—1177.
3. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. // *Журн. неорг. химии*, 2014, т. 59, № 12, с. 1764—1768.
4. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*, 2015, № 1, с. 49—53.
5. Lukas H. L., Henig E. T., Petzow G. // *Z. Metallkd.*, 1986, vol. 77, p. 360.

THE TOPOLOGICAL SCHEME OF PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM Sn—As—Ge

© 2016 E. Yu. Proskurina, G. V. Semenova, T. P. Sushkova

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 3940018 Voronezh, Russia
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Received 20.04.2016

Abstract. The purpose of this study is to determine the character of the phase equilibrium in the Sn—As—Ge system in concentration area more than 50th mol.% of arsenic and creation of the topological scheme of phase equilibriums. Methods of the X-ray diffraction and differential-thermal analysis have been investigated the polythermal sections in a concentration triangle of As—SnAs—GeAs. In the three-component Sn—As—Ge system has been found the existence of the four-phase peritectic equilibriums of $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ and $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ which are carried out at temperatures 843 and 838 K respectively. According to the results of X-ray diffraction and differential-thermal analysis $T-x$ diagrams of polythermal sections $Sn_{0.39}As_{0.61}-Ge_{0.28}As_{0.72}$ and $SnAs-Ge_{0.4}As_{0.6}$ have been constructed. The analysis of phase equilibriums in the Sn—As—Ge system based on obtained data has allowed to construct the topological scheme of the diagrams of the condition of this system.

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

REFERENCES

1. Lee K., Synnstedt S., Bellard M., Kovnir K. // *J. Solid State Chem.*, 2015, vol. 224, pp. 62—70. DOI:10.1016/j.jssc.2014.04.021
2. Kononova E. Yu., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P. // *J. Therm Anal Calorim.*, 2014, vol. 117, no. 3, pp. 1171—1177. DOI: 10.1007/s10973—014—3883—3
3. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. // *Zh. Neorgan. Himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2014, vol. 59, no. 12, pp. 1764—1768.
4. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. // *Vestnik VGU. Serija: Himija. Biologija. Farmacija*, 2015, no. 1, pp. 49—53. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2015&num=01&f_name=2015—01—08
5. Lukas H. L., Henig E. T., Petzow G. // *Z. Metallkd.*, 1986, vol. 77, p. 360.

Проскурина Елена Юрьевна — ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610, e-mail: Helko7@yandex.ru.

Семенова Галина Владимировна — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Татьяна Павловна — к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610, e-mail: sushtp@yandex.ru.

Proskurina Elena Yu. — Assistant Lecturer, Department of G and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: Helko7@yandex.ru.

Semenova Galina V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova Tatiana P. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: sushtp@yandex.ru