

СИСТЕМА Ge – Sn – As

© 2013 Г. В. Семенова, Е. Ю. Кононова, Т. П. Сушкова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2013 г.

Аннотация. По результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализа построены Т — х диаграммы политермических разрезов GeAs–SnAs и GeAs–Sn₄As₃ системы Ge–Sn–As. Установлено, что разрез GeAs–Sn₄As₃ не является квазибинарным, четырехфазное перитектическое превращение L + SnAs ↔ GeAs + Sn₄As₃ реализуется при температуре 830 К. Квазибинарное сечение GeAs–SnAs представляет фазовую диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки 840 К и 20 мол.% GeAs.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, арсенид германия, арсениды олова.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность получения многокомпонентных сплавов с различными свойствами достигается варьированием их состава, что невозможно без подробного изучения фазовых диаграмм систем. Характер фазовых равновесий в тройных системах на основе полупроводниковых соединений класса A^{IV}B^V с анионным замещением (Si–As–P, Ge–As–P) изучен достаточно подробно [1]. Также в литературе имеются данные о диаграммах состояния тройных систем типа A^{IV}–C^{IV}–B^V, например, Ge–Si–As [2–3]. Дальнейшее исследование фазовых равновесий в трехкомпонентных системах с катионным замещением остается актуальным.

Цель настоящей работы состояла в анализе характера фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Ge–Sn–As, а также в экспериментальном исследовании политермических сечений GeAs–Sn₄As₃ и GeAs–SnAs методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа и построении их Т–х диаграмм.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ge–Sn–As

Поскольку в системах Sn–As и Ge–As существуют по две промежуточные фазы, а германий и олово образуют систему эвтектического типа с точкой эвтектики, близкой по составу и температуре к чистому олову, в тройной системе Ge–Sn–As возможно присутствие семи твердых фаз. При анализе фазовых равновесий следует учесть, что арсенид олова Sn₄As₃ разлагается по перитектиче-

ской схеме, поэтому сечения, проходящие через фигуративную точку этого соединения, не являются квазибинарными.

Триангуляцию тройной системы можно осуществить с помощью политермических сечений, проходящих через фигуративные точки конгруэнтно плавящихся фаз SnAs, GeAs₂ и GeAs, а также индивидуальных компонентов. В системе Ge–Sn–As возможно существование таких стабильных сечений как SnAs–GeAs₂, SnAs — GeAs и одного из двух разрезов Sn — GeAs или Ge — SnAs. Для верной интерпретации экспериментальных данных необходимо предварительно представить возможные схемы равновесий в этой системе.

На рис. 1а приведена одна из возможных схем фазовых равновесий в системе Ge–Sn–As. Вдоль линии e₆E₁ твердый раствор на основе мышьяка (As) участвует в трехфазном эвтектическом равновесии L ↔ (As) + SnAs. С другой стороны, трехфазное эвтектическое равновесие должно существовать вдоль линии e₃E₁: L ↔ (As) + GeAs₂.

В точке E₁ осуществляется четырехфазное равновесие, причем т. E₁ находится внутри треугольника, образуемого фигуративными точками твердых фаз, что говорит об эвтектическом характере этого невариантного превращения: L ↔ (As) + GeAs₂ + SnAs.

Промежуточная фаза GeAs₂ участвует также в двух моновариантных эвтектических процессах: L ↔ GeAs₂ + SnAs (кривая E₁E₂); L ↔ GeAs₂ + GeAs (кривая e₄E₂). Соответственно этому в точке E₂ реализуется четырехфазное равновесие, вероятнее всего также эвтектическое L ↔ GeAs₂ + GeAs +

+ SnAs. Ниже по температуре следует трехфазное равновесие с участием жидкости: $L \leftrightarrow SnAs + GeAs$ (кривая e_7E_2). Точка E_2 может находиться за пределами треугольника $GeAs_2 - GeAs - SnAs$, в этом случае политермический разрез $SnAs - GeAs$ не будет квазибинарным. Таким образом, выяснение характера политермического сечения $GeAs - SnAs$ является принципиальным.

Промежуточная фаза Sn_4As_3 в двойной системе олово — мышьяк формируется по перитектической реакции, поэтому из точки p_1 исходит кривая p_1P_1 трехфазного равновесия $L + SnAs \leftrightarrow Sn_4As_3$, за которым следует четырехфазное превращение с участием жидкости и трех твердых фаз: $SnAs, Sn_4As_3$

и $GeAs$. Из схемы, приведенной на рис. 1, видно, что это равновесие должно носить перитектический характер $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$. Затем происходит трехфазный процесс $L \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$ (кривая P_1P_2).

В точке P_2 осуществляется четырехфазное равновесие, ему соответствует плоскость трапеции $Sn_4As_3 - (Ge) - GeAs - P_2$, причем $t. P_2$ находится за пределами треугольника, образуемого фигуративными точками твердых фаз, что говорит о перитектическом характере этого нонвариантного превращения: $L + GeAs \leftrightarrow (Ge) + Sn_4As_3$.

Вдоль линии e_3P_2 расплав находится в равновесии с арсенидом германия $GeAs$ и (Ge) , причем

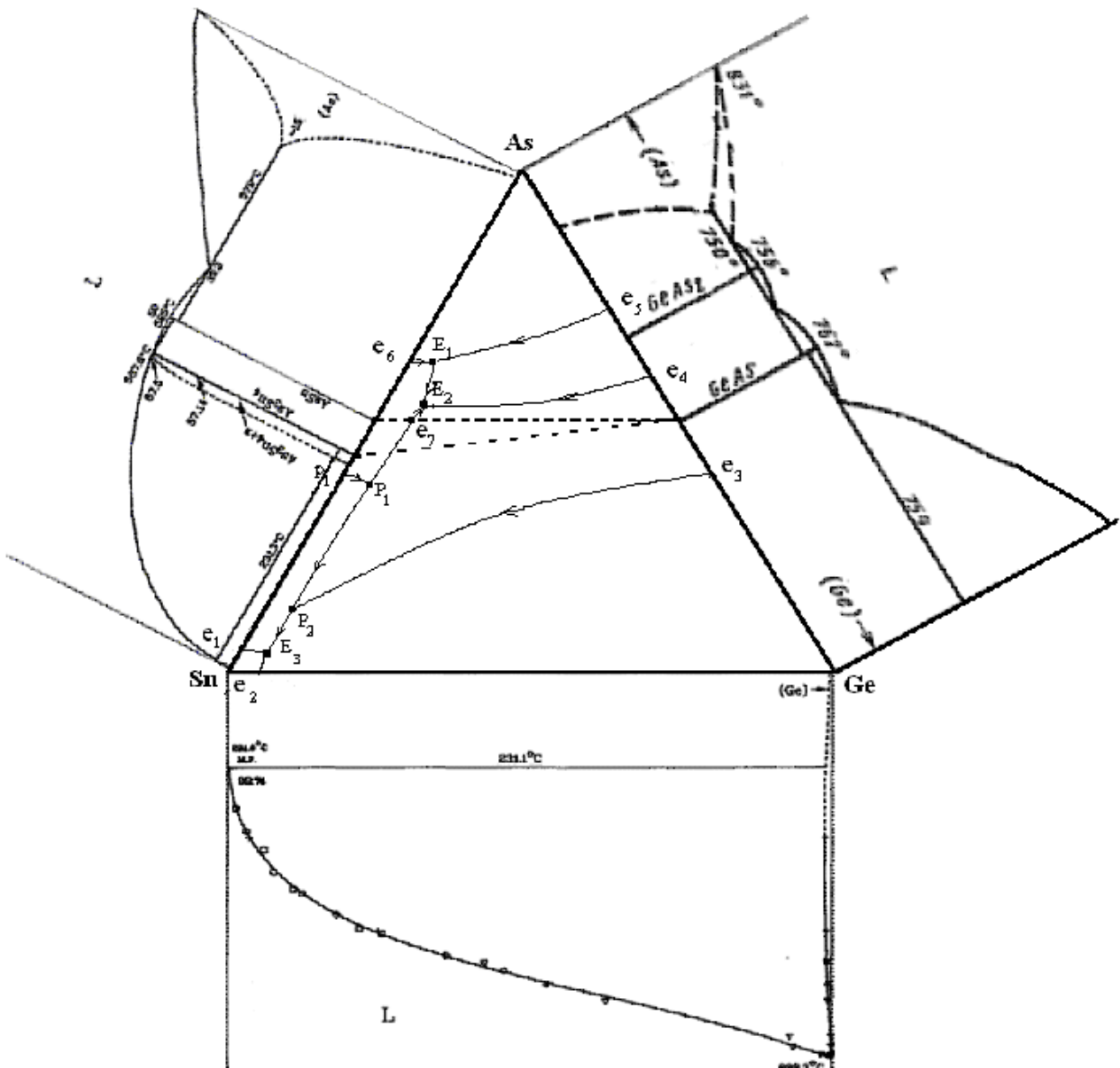


Рис. 1, а Схема фазовых равновесий в системе Ge-Sn-As в случае квазибинарного характера разреза SnAs — GeAs

вид коннодных треугольников указывает на эвтектический характер процесса. Ниже по температуре за ним следует трехфазное равновесие $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + (\text{Ge})$ (кривая P_2E_3).

В т. E_3 сходятся три кривые P_2E_3 , e_1E_3 и e_2E_3 , и наблюдается эвтектическая кристаллизация $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}$.

Рассмотренный вариант предполагает отсутствие других квазибинарных секущих в системе, то есть ситуацию, когда политермические сечения $\text{Sn} - \text{GeAs}$ и $\text{Ge} - \text{SnAs}$ не разделяют пространство фазовой диаграммы ниже разреза $\text{GeAs} - \text{SnAs}$ на более простые частные системы.

На рис. 1б представлена схема равновесий в тройной системе Ge–Sn–As при условии квазибинарного характера сечения Ge — SnAs. В этом случае разрез делит трапецию, образованную фигуративными точками соединений GeAs и SnAs, а также индивидуальных компонентов Sn и Ge, на два треугольника.

В треугольнике GeAs — SnAs — Ge в точке тройной эвтектики E_4 в равновесии находятся четыре фазы: $L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge}) + \text{SnAs}$, причем в ней сходятся три линии трехфазных равновесий, вдоль которых осуществляются эвтектические моновариантные процессы: $L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge})$ (кривая e_3E_4);

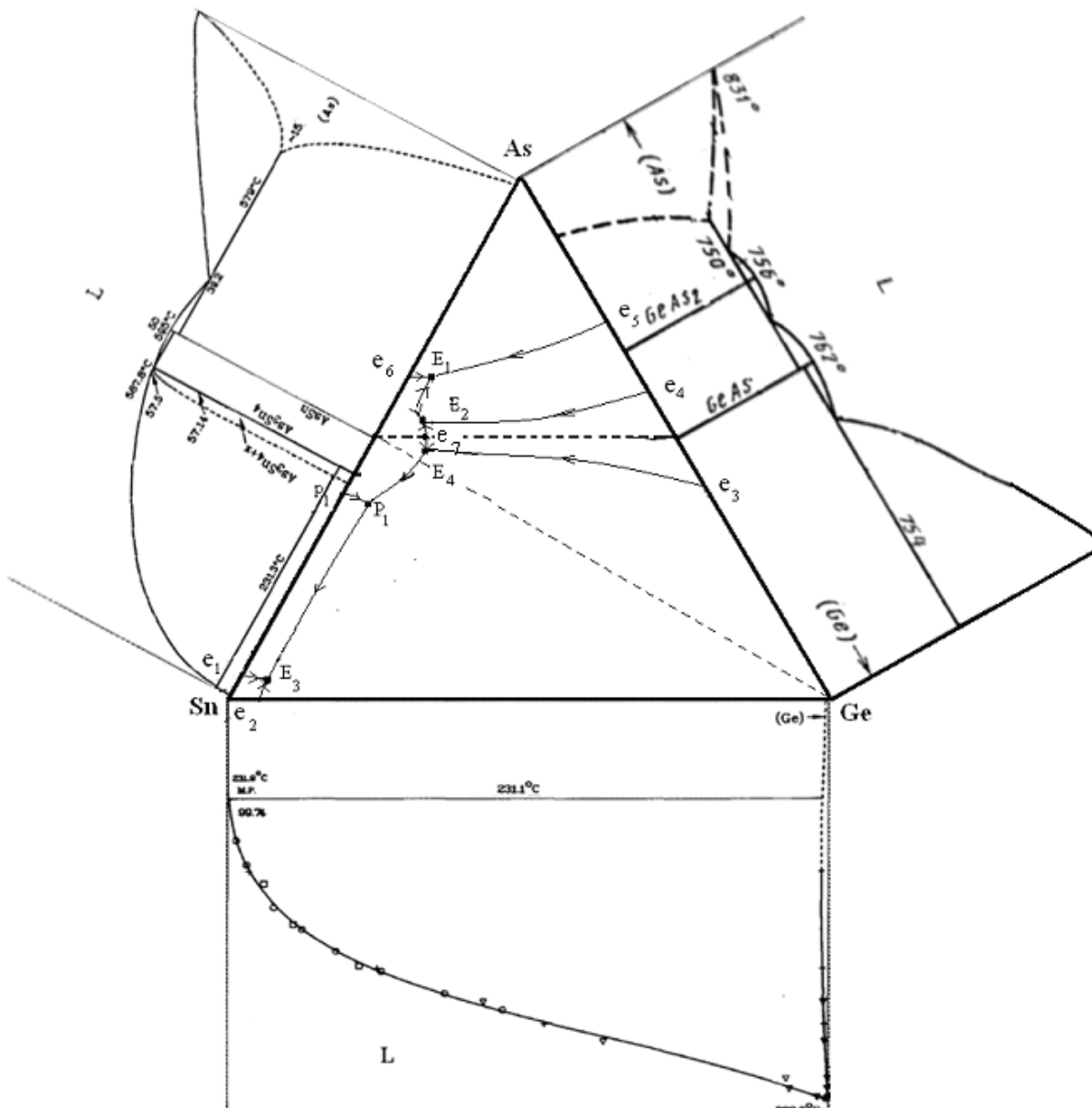


Рис. 1, б Схема фазовых равновесий в системе Ge–Sn–As в случае квазибинарного характера разрезов SnAs — GeAs и Ge — SnAs

$L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$ (кривая E_2E_4); $L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{SnAs}$ (кривая P_1E_4).

Во втором треугольнике, образованном фигуративными точками олова, арсенида олова и арсенида германия, присутствует фаза Sn_4As_3 , образующаяся по перитектической схеме. Соответственно этому, в такой частной системе должны реализоваться два четырехфазных равновесия: в т. P_1 происходит перитектическое превращение $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$, а в т. E_3 инвариантный процесс носит эвтектический характер $L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$.

Как видно из сравнения схем, приведенных на рис. 1а и 1б, в случае квазибинарного характера

сечения $\text{SnAs} - \text{Ge}$ значительную часть поверхности ликвидуса занимает поле первичной кристаллизации германия, в то время как на первой схеме доминировало поле первичной кристаллизации арсенида германия.

Несколько иной характер будут носить процессы в случае, если квазибинарным является разрез, проходящий через фигуративные точки олова и арсенида германия (рис. 1в). Следует предположить, что тогда на фазовой диаграмме сечения должна существовать точка четырехфазного равновесия E_7 , причем скорее всего по составу она будет смещена в область большого содержания олова. Учитывая,

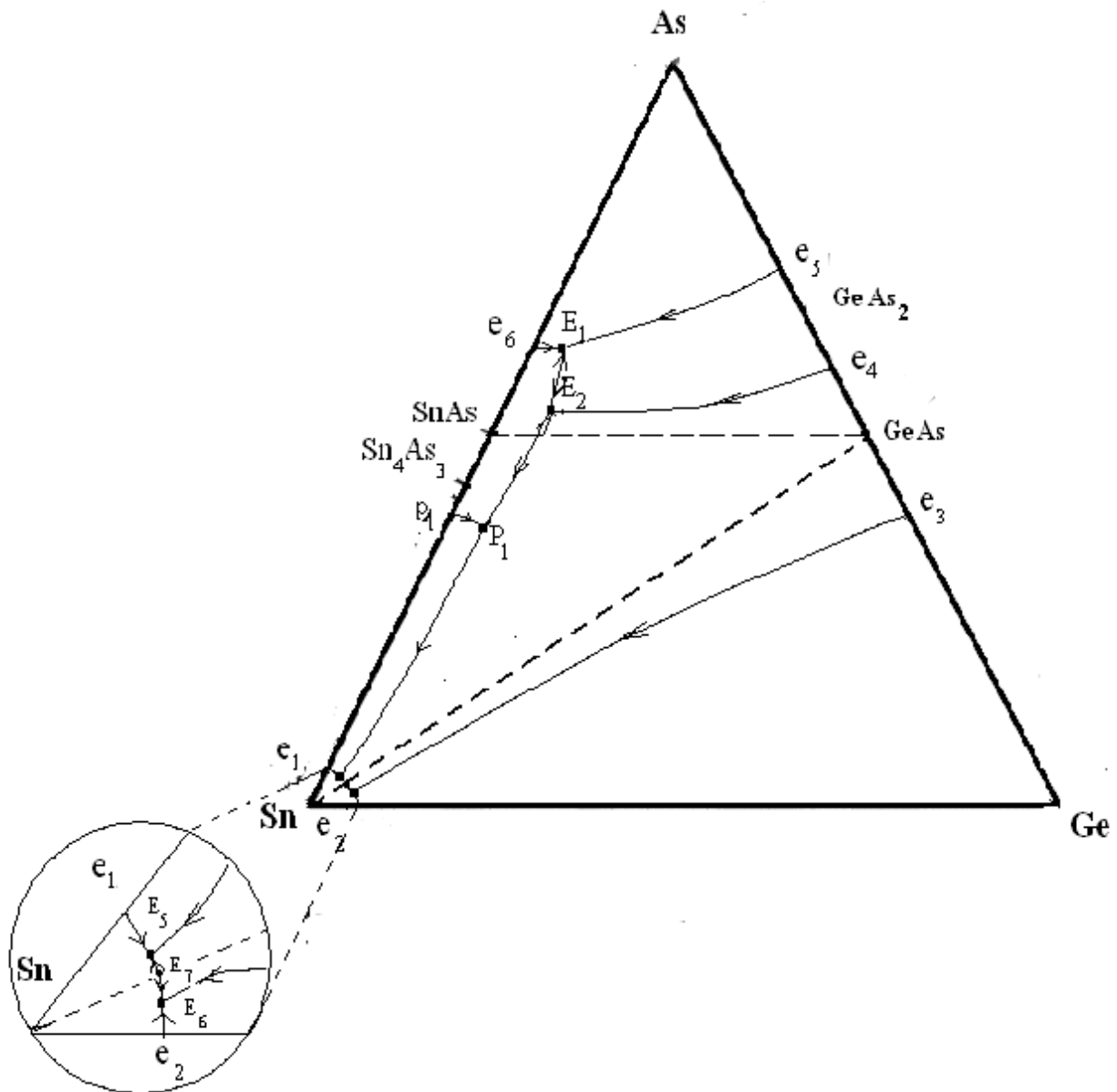


Рис. 1, в Схема фазовых равновесий в системе Ge-Sn-As в случае квазибинарного характера разрезов $\text{SnAs} - \text{GeAs}$ и $\text{Sn} - \text{GeAs}$

что в системах Ge — Sn и Sn — As эвтектические точки со стороны олова вырождены, можно ожидать, что и координаты точек E_5 и E_6 будут реализованы в богатой оловом области составов.

В т. E_5 имеет место эвтектическая кристаллизация трех твердых фаз $L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$, а в т. E_6 должен наблюдаться процесс $L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Ge} + \text{GeAs}$, также эвтектического типа. Характер процессов в других неинвариантных точках не отличается от рассмотренных ранее на схеме 1а.

В табл. 1 приведены все возможные четырехфазные и трехфазные равновесия в тройной системе Ge — Sn — As; в реальности в зависимости от характера фазовой диаграммы будут иметь место лишь некоторые из представленных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехкомпонентные сплавы, составы которых соответствуют политемическим сечениям GeAs–Sn₄As₃ и GeAs–SnAs, готовили из предварительно полученных двойных соединений, используя оло-

во марки ОВЧ-000, мышьяк ОСЧ-9-5, очищенный вакуумной сублимацией, поликристаллический зонноочищенный германий ГОСТ 16154-80. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г. Получение образцов проводили однотемпературным методом в толстостенных кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ ГПа. При синтезе образцов 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—815 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,

Таблица 1. Четырехфазные и трехфазные равновесия в тройной системе Ge – Sn – As

| Нонвариантные равновесия | | Моновариантные равновесия | | | |
|--------------------------|--|---------------------------|--|----------|--|
| Точка | Процесс | Кривая | Процесс | Кривая | Процесс |
| E_1 | $L \leftrightarrow \text{As} + \text{GeAs}_2 + \text{SnAs}$ | e_3E_1 | $L \leftrightarrow \text{As} + \text{GeAs}_2$ | p_1P_1 | $\text{SnAs} + L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$ |
| E_2 | $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs} + \text{GeAs}_2$ | e_6E_1 | $L \leftrightarrow \text{As} + \text{SnAs}$ | e_7P_1 | $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}$ |
| P_1 | $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{GeAs}$ | E_1E_2 | $L \leftrightarrow \text{GeAs}_2 + \text{SnAs}$ | P_1P_2 | $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{GeAs}$ |
| P_2 | $L + \text{GeAs} \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn}_4\text{As}_3$ | e_4E_2 | $L \leftrightarrow \text{GeAs}_2 + \text{GeAs}$ | e_3P_2 | $L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge})$ |
| E_3 | $L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ | e_7E_2 | $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}$ | P_2E_3 | $L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn}_4\text{As}_3$ |
| E_4 | $L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge}) + \text{SnAs}$ | e_1E_3 | $L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ | e_2E_3 | $L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn}$ |
| E_5 | $L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ | e_3E_4 | $L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge})$ | P_1E_4 | $L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{SnAs}$ |
| E_6 | $L \leftrightarrow \text{Sn} + (\text{Ge}) + \text{GeAs}$ | E_2E_4 | $L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$ | e_3E_6 | $L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge})$ |
| | | e_2E_6 | $L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn}$ | E_6E_7 | $L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn}$ |
| | | e_1E_5 | $L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ | P_1E_5 | $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{GeAs}$ |

печь нагревали до 1073 К. Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ± 2 К.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ARLX'TRA (λ (Cu $K\alpha_1$) = 0,1541 нм, λ (Cu $K\alpha_2$) = 0.1544 нм), где в качестве источника рентгеновского излучения используется Cu рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт. Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы картотеки JCPDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа был изучен политермический разрез SnAs — GeAs. Рентгенофазовый анализ позволил установить, что сплавы, состав которых отвечает исследуемому сечению, представляют собой гетерофазную смесь арсенидов германия и олова, при этом каких-либо других фаз не обнаруживается. Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу, тем не менее, на дифрактограммах образцов присутствовали линии, характерные как для одной, так и для другой фаз, при этом смещения их, указывающего на образование твердых растворов, практически не наблюдалось.

Исследование методом дифференциально-термического анализа позволило установить, что для всех изученных образцов на термограммах наблюдались два эндотермических эффекта, причем первый реализовался при одной и той же температуре ~ 840 К. Эффекты хорошо воспроизводятся на кривых охлаждения, однако, сплавы исследуемой системы склонны к переохлаждению. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что сечение SnAs — GeAs является квазибинарным и представляет собой диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки 840 К и 20 мол.% GeAs.

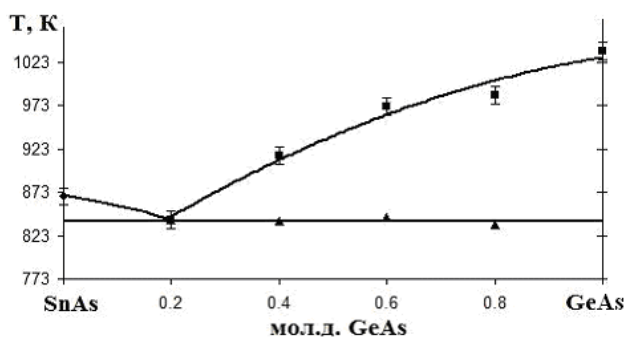


Рис. 2. Т-х диаграмма политермического разреза GeAs—SnAs

Политермический разрез Sn_4As_3 — GeAs проходит через фигуративные точки конгруэнтно плавящегося арсенида германия и арсенида олова, разлагающегося по перитектической схеме. С этой точки зрения, сечение не может быть квазибинарным. В зависимости от схемы фазовых равновесий (рис. 1) оно пересекает различные поля первичной кристаллизации. Как видно из данных, представленных на рис. 1б, линия ликвидуса разреза должна состоять из трех участков, соответствующих первичной кристаллизации GeAs, SnAs и (Ge). Соответственно этому, при комнатной температуре гетерофазная смесь должна состоять из германия, арсенида германия и фазы Sn_4As_3 , образующейся по схеме $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$.

При реализации схем, представленных на рис. 1а и 1в, при двух областях первичной кристаллизации арсенидов олова и германия, ниже температуры четырехфазного равновесия должны существовать три твердые фазы — Sn_4As_3 , GeAs, SnAs. На основе результатов рентгенофазового анализа сплавов разреза Sn_4As_3 — GeAs установлено, что для всех составов в твердом состоянии фиксируются именно эти фазы. Рефлексы арсенида олова состава SnAs выражены слабо, в то время как интенсивность линий, отвечающих арсениду германия и Sn_4As_3 , закономерно изменяется в зависимости от состава. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о невозможности осуществления схемы фазовых равновесий, представленной на рис. 1б.

На рис. 3 представлена Т-х диаграмма политермического разреза Sn_4As_3 — GeAs, построенная по результатам термографического исследования. Очевидно, что разрез не является квазибинарным, на нем представлены помимо области существова-

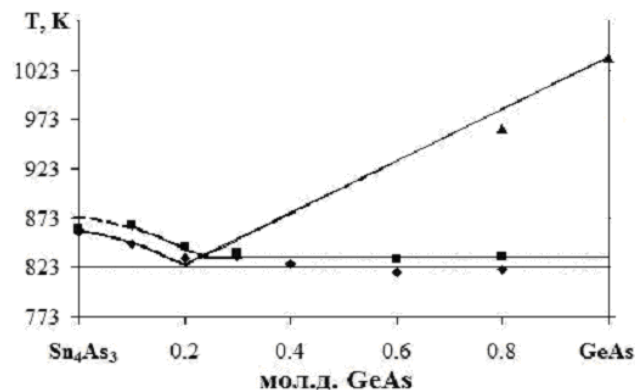


Рис. 3. Т-х диаграмма политермического разреза GeAs— Sn_4As_3

ния жидкой фазы L двухфазные области (L + SnAs) и (L + GeAs), трехфазные области с участием расплава (L + SnAs + Sn₄As₃) и (L + SnAs + GeAs), а также область сосуществования трех твердых фаз (SnAs + Sn₄As₃ + GeAs). Четырехфазное перитектическое превращение реализуется при температуре 830 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализа построены T — x диаграммы политермических разрезов GeAs–SnAs и GeAs–Sn₄As₃ тройной системы Ge–Sn–As. Политермический разрез GeAs–SnAs является квази-

бинарным и представляет фазовую диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки 840 К и 20 мол.% GeAs. Разрез Sn₄As₃ — GeAs не является квазибинарным, четырехфазное перитектическое превращение L + SnAs ↔ GeAs + Sn₄As₃ реализуется при температуре 830 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Твердые растворы с участием элементов пятой группы. М.: Изд. МФТИ, 2000. С. 160.
2. Семенова Г. В., Забахидзе Г. Е., Гончаров Е. Г. // Ж. Неорган. Химии. 1997. Т. 42. № 10. С. 1744—1745.
3. Семенова Г. В., Забахидзе Г. Е., Гончаров Е. Г. // Ж. Неорган. Химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1549—1551.

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

Сушкова Татьяна Павловна — к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Кононова Елена Юрьевна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

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

Sushkova Tatyana P. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Kononova Elena U. — postgraduate student, Department of the General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru