

УДК 546.881.681+669.018.75

СИСТЕМА V–Ga–Sb ПРИ 500 °C

І. Антонишин¹, С. Орищин¹, О. Жак¹, В. Бабіжецький²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: midstr@mail.lviv.ua

²Інститут Макса Планка дослідження твердого тіла,
вул. Гайзенберга, 1, 70569 Штутгарт, Німеччина

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів вперше систематично досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі V–Ga–Sb та побудовано ізотермічний переріз її діаграми стану при 500°C. Підтверджено існування тернарної сполуки V₆GaSb (СТ Cr₃Si), методом монокристала уточнено її кристалічну структуру та методом рентгенівської енергодисперсної спектроскопії визначено хімічний склад. При складі ~V₂GaSb₂ синтезовано нову тернарну сполуку, кристалічна структура якої невідома.

Ключові слова: діаграма фазових рівноваг, кристалічна структура, антимонід, перехідний метал.

Потрійні системи M–Ga–Sb (M – перехідний метал) систематично не досліджували. З літератури відомо, що ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано лише для систем Fe–Ga–Sb [1], Ni–Ga–Sb [2] та Pt–Ga–Sb [3], для інших систем є дані про існування окремих тернарних сполук [4]. У потрійній системі V–Ga–Sb відомо про існування тернарної сполуки V₆GaSb [5], кристалічну структуру якої вивчено методом монокристала. Оскільки наведені в літературі параметри елементарної комірки сполуки V₆GaSb відрізнялися між собою, ми зробили припущення про існування області гомогенності цієї сполуки. Мета нашої праці – систематично дослідити взаємодію компонентів у потрійній системі V–Ga–Sb: побудувати ізотермічний переріз її діаграми стану при 500°C, підтвердити існування вже відомих сполук, синтезувати та вивчити кристалічні структури нових тернарних антимонідів.

Подвійні системи V–Ga, V–Sb та Ga–Sb, що обмежують досліджувану потрійну систему, вивчено достатньо повно, тому повторного синтезу зразків бінарних сполук не проводили. Для усіх подвійних систем, крім системи V–Sb, побудовано діаграми стану та досліджено кристалічні структури більшості бінарних сполук.

У системі V–Ga утворюється ряд бінарних сполук, кристалографічні характеристики яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем
V–Ga, V–Sb, Ga–Sb

Сполука	ПГ	СТ	Параметри комірки, нм		Література
			<i>a</i>	<i>c</i>	
V ₈ Ga ₄₁	$R\bar{3}$	власний	1,39382	1,48924	4, 6
V ₂ Ga ₅	$P4/mbm$	Mn ₂ Hg ₅	0,89540 0,8955(2)	0,26892 0,26906(9)	4, 7, 8 *
V ₆ Ga ₇	$I\bar{4}3m$	Cu ₅ Zn ₈	0,918	–	4, 7, 8
V ₆ Ga ₅	$P6_3/mmc$	Ti ₆ Sn ₅	0,8496	0,5174	7, 9
V ₃ Ga ₂	$P4_132$	Mn	0,662	–	4, 9
V ₅ Ga ₃	$P6_3/mcm$	Mn ₅ Si ₃	0,728	0,469	4, 9
V ₂ Ga	$P6_3/mmc$	Mg	0,275	0,445	4, 9
V _{1-x} Ga _x <i>x</i> = 0,19–0,32	$Pm\bar{3}n$	Cr ₃ Si	0,4814– 0,4825 ... – 0,48283(6)	– – –	4, 8 *
V ₅ Ga	$Pm\bar{3}m$	CsCl	0,3048	–	7
V _x Ga _{1-x} <i>x</i> = 0–0,1	$Im\bar{3}m$	W	0,3024– 0,3050 ... – 0,30466(6)	– – –	8 *
VSb ₂	$I4/mcm$	CuAl ₂	0,65541	0,56365	4, 10
			0,65528	0,58071	11
			0,6551(2)	0,5581(5)	*
VSb	$P6_3/mmc$	NiAs	0,4270	0,5447	12
V ₅ Sb ₄	$I4/m$	Ti ₅ Te ₄	0,981	0,350	4
V ₃ Sb ₂	$R\bar{3}m$	Fe ₃ Sn ₂	0,5551	2,035	4, 13
V ₃ Sb	$Pm\bar{3}n$	Cr ₃ Si	0,4939	–	4, 14, 15
			0,49380(2)	–	*
GaSb	$F\bar{4}3m$	ZnS	0,60959	–	4, 16, 17
			0,60988(6)	–	*
β -GaSb	$I4_1/amd$	β -Sn	0,51785	0,28494	4, 16, 18
GaSb	$P6/mmm$	InBi	0,26981	0,24790	4

* Дані нашої праці.

Автори [7, 8] зазначають, що на основі V і Ga простежується утворення обмежених твердих розчинів. Максимальна розчинність Ga в V сягає 40,4 ат. % Ga при 1 140°C, а при 500°C – 10 ат. % Ga [8]. Розчинність ванадію в галії менша від 0,1 ат. % [7, 8].

Сполука V_3Ga за даними [8] має область гомогенності від 68 до 82 ат. % V, а згідно з [7] – 68–78 ат. % V. Автори [8] також зазначають можливість поліморфного перетворення цієї сполуки при температурах, вищих 1150°C. При цьому високотемпературна модифікація є стійкою при 1155–1525°C при вмісті від 16 до 37 ат. % Ga і має неповністю впорядковану структуру типу CsCl. Незначною областю гомогенності (~2 ат. %) характеризується також сполука V_6Ga_5 при високих температурах. Сполука V_6Ga_7 стійка лише при високих температурах, має невелику область гомогенності (~4 ат. %) і евтектоїдно розкладається при 1020°C на V_6Ga_5 і V_2Ga_5 . Її структура є перехідною від структури типу α -Fe до дефектної структури типу Cu_5Zn_8 . Серед бінарних сполук системи V–Ga лише сполуки V_2Ga_5 і VGa_4 мають сталий склад, на відміну від вищезгаданих, для яких є області гомогенності [8]. Дані [9] свідчать про існування сполук V_2Ga (високотемпературної фази) і V_3Ga_2 , які, ймовірно, стабілізовані Оксигеном.

У системі V–Sb відомо про існування таких бінарних сполук: VSb_2 , VSb , V_3Sb_4 , V_3Sb_2 , V_3Sb , кристалохімічні характеристики яких наведено в табл. 1. Для бінарної сполуки VSb_2 за даними [16] ймовірно поліморфне перетворення при 870°C. Результати уточнення структури цієї сполуки методом монокристала засвідчують, що її склад описується формулою $V_{0,96}Sb_2$ [11]. Для бінарного антимоніду VSb (структурний тип NiAs) характерна невелика область гомогенності $V_{1,04-1,00}Sb_{0,96-1,00}$ [19]. Про існування області гомогенності у сполуки VSb свідчать і дані [14], в яких також зазначено, що сполука $\sim V_3Sb_2$ при високих температурах має гексагональну структуру типу NiAs. Низькотемпературну модифікацію V_3Sb_2 зі структурою типу Fe_3Sn_2 синтезовано за допомогою газотранспортних реакцій, у яких носієм був йод [13].

У подвійній системі Ga–Sb утворюється лише одна бінарна сполука GaSb, яка залежно від умов синтезу кристалізується в різних структурних типах (див. табл. 1). В літературних джерелах [16, 18] зазначено, що за кімнатної температури і тиску 6–9 ГПа GaSb зазнає фазового перетворення в тетрагональну фазу β -GaSb (структурний тип β -Sn). Гексагональна фаза GaSb (структурний тип InBi) утворюється ще при більших тисках ($\approx 27,8$ ГПа).

Для побудови діаграми фазових рівноваг системи V–Ga–Sb при 500°C синтезовано 41 зразок. Для виготовлення зразків використовували елементи такої чистоти (масові частки основного компонента): ванадій (0,999), галій (0,9999), стибій (0,9999). Після наважування суміш компонентів переплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Маса зразків становила 1 г. Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 500°C не менше 1000 год, після чого їх гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Склад зразків контролювали зважуванням. Втрати при сплавленні зразків не перевищували 3 % від маси вихідної шихти. За більших втрат зразок виготовляли повторно. Монокристали призматичної форми для дослідження кристалічної структури тернарної сполуки V_6GaSb вилучили із відпаленого зразка складу $V_{62,5}Ga_{18,5}Sb_{19}$.

Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами, отриманими за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-3М (CuK_{α} -випромінювання, межі кутів 2θ від 20 до 100°, крок сканування 0,05° кута 2θ , час сканування 10 с у кожній точці.), HZG-4a (CuK_{α} -випромінювання, крок сканування 0,05° кута 2θ , час експозиції у

точці 20–25 с, $2\theta_{max} = 140^\circ$) та CPS 120 INEL ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, інтервал поміру кутів 2θ від 8 до 120°).

Масив експериментальних інтенсивностей відбить для вивчення структури сполуки V_6GaSb отримано за кімнатної температури на автоматичному монокристальному дифрактометрі STOE IPDS II з Image Plate детектором (табл. 2). Усі обчислення проведено з використанням комплексу програм CSD [20].

Аналіз виготовлених зразків та монокристалів сполуки V_6GaSb проведено за допомогою рентгеновської енергодисперсної спектроскопії на скануючому електронному мікроскопі TESCAN 5130MM з Oxford Si-detector. За результатами проведеного якісного та кількісного аналізу дослідженого монокристала виявлено: V – 75(1) ат. %, Ga – 11(1) ат. %, Sb – 14(1) ат. %, що добре узгоджується з результатами уточнення кристалічної структури.

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи V–Ga–Sb при 500°C (рис. 1). За температури дослідження підтверджено існування раніше відомих бінарних сполук V_2Ga_5 , V_3Ga , VSb_2 , V_3Sb та GaSb, уточнені параметри комірок цих сполук, які близькі до літературних даних, наведено у табл. 1. Постійність величин параметрів елементарних комірок бінарних сполук у дво- і трифазних зразках свідчить про відсутність помітних твердих розчинів на їхній основі. За температури дослідження не виявлено бінарної сполуки V_8Ga_{41} , проте згідно з [8] при 495°C відбувається нонваріантна реакція $\text{V}_8\text{Ga}_{41} = \text{V}_2\text{Ga}_5 + \text{L}$, що може свідчити про розпадання цієї сполуки при 500°C. Бінарну сполуку V_6Ga_5 виявлено тільки у слідових кількостях, тому параметри її елементарної комірки не уточнено. Розчинність Галію у Ванадії за температури дослідження сягає ~10 ат. % Ga.

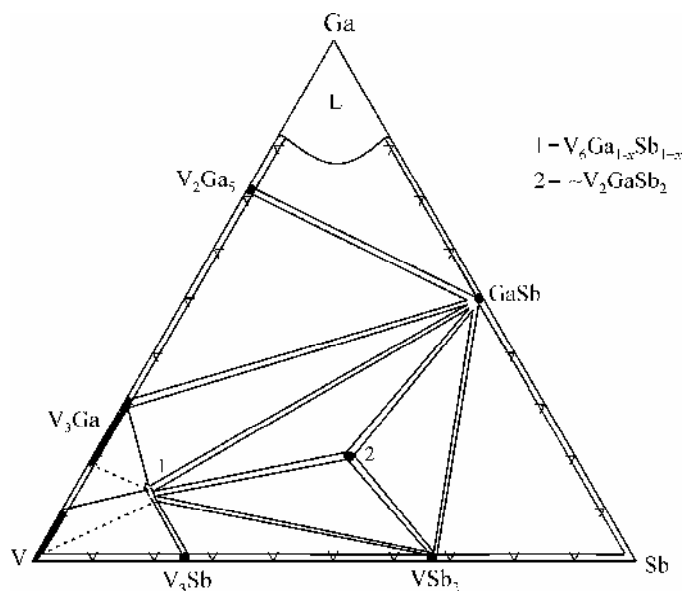


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи V–Ga–Sb при 500°C

При дослідженні системи V–Ga–Sb підтверджено існування тернарної сполуки V_6GaSb та уточнено її кристалічну структуру методом монокристала. Попереднє

дослідження монокристала дало змогу визначити кубічну симетрію з параметром елементарної комірки $a = 0,48962(7)$ нм. Аналіз систематичних погасань свідчив про дві можливі просторові групи $Pm\bar{3}n$ та $P\bar{4}3n$, у першій з яких прямими методами розшифровано структуру цієї сполуки. Кристалографічні параметри, умови отримання експериментального масиву інтенсивностей та обчислення структури сполуки $V_6Ga_{1-x}Sb_{1+x}$ ($x = 0,13$) наведено в табл. 2.

Таблиця 2
Кристалографічні параметри та деталі експериментального дослідження структури сполуки $V_6Ga_{1-x}Sb_{1+x}$ ($x = 0,13$)

Формула	$V_6Ga_{1-x}Sb_{1+x}$ ($x = 0,13$)
M_r	503,87
Симетрія	Кубічна
Просторова група	$Pm\bar{3}n$
a , нм	0,48962(7)
V , нм ³	0,11738(5)
Z	1
Обчислена густина, г см ⁻³	7,127(3)
Випромінювання та довжина хвилі (λ , нм)	MoK α , 0,071073
μ (Mo-K α), см ⁻¹	234,89
$F(000)$, е	223
Межі hkl	$-8 < h < 8$; $-8 < k < 8$; $-8 < l < 8$
$2\theta_{max}$; $((\sin\theta)/\lambda)_{max}$, нм ⁻¹	72,26; 0,0830
Кількість вимірних рефлексів	2 376
Кількість незалежних рефлексів	86
Кількість уточнюваних параметрів	5
$R(F)/wR(F^2)$ (усі рефлекси)	0,0247 / 0,0259
Скалярний коефіцієнт	0,8840(9)
Коефіцієнт добротності	1,00
Залишкова електронна густина, \bar{e} Å ⁻³	3,75

Результати уточнення теплових параметрів атомів в анізотропному наближенні наведено у табл. 3. Уточнення теплових параметрів та коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій привело до кінцевої величини R -фактора 0,0247.

Таблиця 3
Координати атомів та їхні теплові параметри ($\times 10^2$, нм²) у структурі сполуки $V_6Ga_{1-x}Sb_{1+x}$ ($x = 0,13$)

Атом	ПСТ	Координати атомів			$B_{екв}$	B_{11}	B_{22}	B_{33}
		x/a	y/b	z/c				
V	6(c)	1/4	0	1/2	0,470(6)	0,29(1)	0,708(9)	B_{22}
Sb*	2(a)	0	0	0	0,347(2)	0,346(3)	B_{11}	B_{11}

$$B_{12} = B_{13} = B_{23} = 0$$

* Заповнення позиції: 56,4(3)% Sb + 43,6(3)% Ga.

При уточненні зайнятості атомами правильних систем точок у структурі сполуки V_6GaSb виявили, що позиція $6(c)$ повністю заповнена атомами Ванадію, а позиція $2(a)$ – статистично атомами Стибію та Галію. Отже, обчислений склад сполуки описуємо формулою $V_6Ga_{0,87}Sb_{1,13}$ або $V_6Ga_{1-x}Sb_{1+x}$ ($x = 0,13$). Проте, на відміну від літературних даних, де зазначено, що позиція $2(a)$ зайнята на 51% атомами Ga і на 49% – атомами Sb, результати нашого обчислення свідчать про таке заповнення: 56,4(3) % Sb та 43,6(3) % Ga. Різниця між отриманими нашими та літературними даними свідчить про наявність у цієї сполуки області гомогенності. Крім того, про існування області гомогенності свідчить зміна величини параметра a комірки сполуки V_6GaSb у зразках різного складу в межах 0,48572(8)–0,49168(3) нм.

Проекцію структури цієї сполуки на площину XY та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 2.

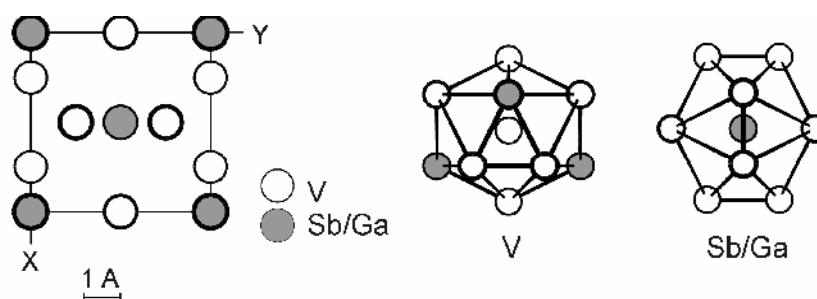


Рис. 2. Проекція структури сполуки V_6GaSb на площину XY та координаційні многогранники атомів

У цій структурі координаційне число атома V дорівнює 14, його координаційний многогранник – нормальний 14-вершинник, обмежений лише трикутними гранями, що утворений чотирма атомами статистичної суміші Sb/Ga на віддалі $0,559a$ (0,27371(3) нм), двома атомами Ванадію – на віддалі від центру $0,500a$ (0,24481(3) нм) та вісьмома атомами Ванадію – на віддалі $0,612a$ (0,29983(1) нм). Координаційне число статистичної суміші атомів Стибію та Галію дорівнює 12, йому відповідає координаційний многогранник у вигляді недеформованого кристалографічного ікосаедра, утвореного 12 атомами V, усі віддалі Sb/Ga–V є однаковими і становлять $0,559a$ (0,27371 нм). Міжатомні віддалі у структурі сполуки V_6GaSb добре корелюють з величинами атомних радіусів компонентів ($r_V = 0,1346$ нм, $r_{Ga} = 0,1411$ нм, $r_{Sb} = 0,159$ нм) [21], максимальне зменшення віддалей у структурі не перевищує 10%.

При складі $\sim V_2GaSb_2$ виявлено існування нової тернарної сполуки, кристалічну структуру якої не вивчено через відсутність монокристалів чи однофазового порошкоподібного зразка.

Аналіз літературних даних свідчить про те, що в системах M–Ga–Sb (M – перехідний метал) утворюється невелика кількість сполук та тверді розчини на основі бінарних сполук зі структурою Mn_5Si_3 . Характерною особливістю більшості тернарних сполук у цих системах є наявність в них областей гомогенності. У досліджуваній системі V–Ga–Sb також простежується утворення невеликої кількості тернарних сполук, що, можливо, зумовлено невеликою різницею електронегативностей взаємодіючих компонентів (Ванадій – 1,35, Галій – 1,6, Стибій – 1,8 за Полінгом і Гайсинським) [21]. Область гомогенності тернарної сполуки $V_6Ga_{1-x}Sb_{1+x}$ ($x = 0,13$) можна пояснити невеликою різницею атомних радіусів Галію та Стибію і,

відповідно, можливістю їх взаємозаміщення у кристалографічних позиціях. Виявлена нами область гомогенності для цієї сполуки, а також літературні дані, які свідчать про існування помітних областей гомогенності для тернарних сполук у подібних системах, дають змогу припустити, що синтезована нами нова тернарна сполука $\sim V_2GaSb_2$ також матиме деяку область гомогенності.

Ця робота виконана за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0107U002053).

1. *Deputier S., Barrier N., Guerin R., Guivarc'h A.* Solid state phase equilibria in the Fe–Ga–Sb ternary system at 600°C // *J. Alloys Comp.* 2002. Vol. 340. P. 132–140.
2. *Le Clanche M.C., Deputier S., Jegaden J.C., Guerin R.* Solid state phase equilibria in the Ni–Ga–Sb system: experimental and calculated determinations // *J. Alloys Comp.* 1994. Vol. 206. P. 21–29.
3. *Richter K.W., Ipser H.* Phase equilibria in the ternary Ga–Pt–Sb system // *J. Alloys Comp.* 1998. Vol. 281. P. 241–248.
4. *Villars P.* Pearsons Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases. 1985. Vol. 1–3.
5. *Rasmussen S.E., Hazell R.G.* Preparation of single phases and single crystals in the vanadium–gallium–antimony system. Crystal structure of V_6GaSb // *Acta Chem. Scand. A.* 1978. Vol. 32. P. 785–788.
6. *Girgis K., Petter W., Pupp G.* The crystal structure of V_8Ga_{41} // *Acta Cryst. Sect. B.* 1975. Vol. 31. P. 113–116.
7. *Сажин Н.П., Воробьева Н.С., Кунаков Я.Н., Ронами Г.Н.* Диаграмма состояния системы ванадий–галлий // Доклады АН СССР. 1968. Т. 178. С. 341–344.
8. *Савицкий Е.М., Крипякевич П.И., Барон В.В., Ефимов Ю.В.* Диаграмма состояния системы ванадий–галлий // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 45–52.
9. *Meißner H.-G., Schubert K.* Zum Aufbau einiger zu T^5 -Ga homologer und quasihomologer Systeme. I. Die Systeme Vanadium–Gallium, Niobium–Gallium und Tantal–Gallium und die Struktur von $Ti_6Sn_5(h)$ // *Z. Metallk.* 1965. Bd. 56. S. 475–484.
10. *Havinga E.E., Damsma H., Hokkelling P.* Compounds and pseudo-binary alloys with the $CuAl_2$ (C16)-type structure. I. Preparation and X-ray results // *J. Less-Common Met.* 1972. Vol. 27. P. 169–186.
11. *Armbruster M., Cardoso Gil. R., Burkhardt U., Grin Yu.* Refinement of the crystal structures of titanium diantimonide, $TiSb_2$, vanadium diantimonide, $V_{0.96}Sb_2$ // *Z. Kristallogr. NCS.* 2004. Vol. 219. P. 209–210.
12. *Grison B., Beck P.A.* The crystal structure of VSb // *Acta Cryst.* 1962. Vol. 15. P. 807–808.
13. *Steinmetz J., Malaman B., Roques B.* Etude structurale des antimoniures V_3Sb_2 et Ti_5Sb_3 // *Comptes Rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences, Ser. C.* 1977. Vol. 284. P. 499–502.
14. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов. М., 1973.
15. *Muller A.* Supraleitung von A 15-Phasen der Systeme V–Ga–Al, V–Si–Al, V–Ge–Al und V–Sb–Al // *Z. Naturforsch.* 1969. Bd. A24. S. 1134–1145.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3-х т.: Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М., 1997.

17. *Straumanis M.E., Kim C.D.* Lattice parameters, thermal expansion coefficients, phase width and perfection of the structure of GaSb and InSb // *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 36 (12). P. 3822–3825.
18. *Jayaraman A., Klement W., Kennedy G.C.* Melting and polymorphism at high pressures in some group IV elements and III–V compounds with the diamond/zincblende structure // *Phys. Rev.* 1963. Vol. 130. P. 540–547.
19. *Ломницькая Я.Ф., Павлів О.П.* Взаємодія компонентів в системі V–Ni–Sb // *Неорганіч. матеріали.* 2006. Т. 43. № 6. С. 692–697.
20. *Aksel'rud L.G., Grin Yu.N., Pecharsky V.K., Zavalij P.Yu.* CSD 97-Universal program package for single crystal and powder data treatment. Version No 7. 1997.
21. *Пирсон У.* Кристаллохімія і фізика металів і сплавів. М., 1977.

THE V–Ga–Sb SYSTEM AT 500 °C

I. Antonyshyn¹, S. Oryshchyn¹, O. Zhak¹, V. Babizhetsky²

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: midstr@mail.lviv.ua*

² *Max-Planck-Institute fur Festkorperforshung,
Heisenbergstrasse, 1, 70569 Stuttgart, Germany*

Interaction of components in the ternary V–Ga–Sb has been studied using X-ray phase and single crystal methods. The isothermal section of the phase diagram at 500°C has been constructed for the first time. The existence of the ternary compound V₆GaSb (Cr₃Si-type structure) has been confirmed and its crystal structure has been refined by X-ray single crystal method. New ternary compound ~V₂GaSb₂ has been found, but its crystal structure has not been determined.

Key words: phase diagram, crystal structure, antimonide, transition metal.

Стаття надійшла до редколегії 10.10.2007
Прийнята до друку 03.01.2008