

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. КУРНАКОВА

_____ На правах рукописи

ГРИНБЕРГ
Яков Хаскелевич

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
РАВНОВЕСИЙ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

(02.00.04 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1979 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С.КУРНАКОВА

_____ На правах рукописи

ГРИНБЕРГ
Яков Хаскелевич

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
РАВНОВЕСИЙ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

(02.00.04 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1979 г.

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН СССР, профессор Я.И.Терасимов
доктор химических наук, профессор Г.Б.Равич
доктор технических наук, профессор Е.Б.Соколов

Ведущая организация – Ленинградский Государственный университет
им.А.А.Жданова, Химический факультет

Защита состоится *8 января* 1979 г., в II часов,
на заседании специализированного совета Д 002.37.01 по защите
диссертаций на соискание учёной степени доктора наук при Ордена
Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова
АН СССР по адресу: Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан *7 декабря* 1979 г.

Учёный секретарь специализированного совета

кандидат химических наук

М.А.Глушкова

М.А.Глушкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Результатом развития термодинамики обратимых процессов как фундаментальной науки явилось создание аналитического метода преобразования трех основных соотношений - фундаментального уравнения, условия равновесия и условия стабильности - для решения практически всех проблем равновесия. Дальнейшие термодинамические исследований в основной своей части связаны с приложениями учения о равновесии в важнейших областях новой техники: в химической промышленности, технологии ракетных топлив, неорганических материалов, в частности, полупроводников, и т.д. С помощью термодинамических методов определяют оптимальные условия направленного синтеза и максимальный выход в химических процессах, пределы устойчивости веществ и эффективность технологических систем. Так, термодинамика как прикладная наука становится непосредственной производительной силой.

Настоятельные технические потребности привели к созданию и продолжающемуся осуществлению в СССР и США многолетних правительственных программ по измерению термодинамических свойств веществ, публикуемых в периодических справочниках "Термические константы веществ" и " JANAF Thermochemical Tables ".

Параметрами в любых термохимических расчетах служат термодинамические функции, определяемые экспериментально. Преобладающая часть термических констант веществ в газообразном состоянии и многие термодинамические функции конденсированных фаз получены методами тензиетрии. Единственным прямым тензиетрическим методом является измерение суммарного равновесного давления пара в замкнутом объеме. Термодинамические функции в этом методе определяют из температурных зависимостей парциальных давлений газообразных компонентов. Определение состава пара из его суммарного давления возможно лишь в простых системах; поэтому большинство процессов, встре-

чающихся в химической технологии, находится за пределами возможностей прямых исследований.

Для успешного прямого тензиметрического изучения реально используемых многокомпонентных равновесий необходимо создать либо принципиально новую экспериментальную методику прямого измерения парциальных давлений пара в равновесных условиях, либо принципиально новый метод их определения из эксперимента по измерению суммарного давления пара.

В реферируемой работе избран второй путь.

Цель работы.

1. Создание теоретических основ прямого исследования равновесий в гомогенных и гетерогенных системах с произвольным числом газообразных компонентов, базирующегося на измерении суммарного давления пара.

2. Экспериментальные исследования многокомпонентных равновесий с участием полупроводниковых соединений.

3. Приложения полученных результатов в решении ряда научных проблем химии твердого тела.

Научная новизна.

Сформулированы теоретические принципы нового метода прямого исследования равновесного состава пара и термодинамических функций его компонентов, позволившие на основании измерений давления насыщенного и ненасыщенного пара в ряде сложных химически реагирующих систем получить термодинамические константы химических соединений в кристаллическом и газообразном состоянии. Некоторые из них определены впервые, значения других уточнены.

На основании анализа областей существования кристаллических фаз в пространстве P - T - X показано, что тензиметрическая регистрация изменений фазового состояния системы является высокочувствительным прямым методом исследования отклонения от стехиометрии в

кристаллах.

Практическая ценность.

Проведенные в работе теоретические исследования использованы в следующих прикладных направлениях:

1. Получение термодинамических констант веществ.
2. Анализ процессов роста кристаллов из газовой фазы.
3. Исследование Р-Т-Х фазовых диаграмм состояния и отклонения от стехиометрии в кристаллах.

Апробация работы.

Результаты работы доложены на:

Всесоюзной конференции по химии фосфидов с полупроводниковыми свойствами (Новосибирск, 1967 г.); Международном симпозиуме по кристаллизации методом химических транспортных реакций (Берлин, 1967 г.); II Всесоюзном симпозиуме по процессам роста и синтеза кристаллов и пленок полупроводниковых соединений (Новосибирск, 1969 г.); I Международной конференции по росту кристаллов и эпитаксии из газовой фазы (Цюрих, 1970 г.); Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу полупроводниковых материалов (Баку, 1972 г.); Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1975 г.); IV Международной конференции по химической термодинамике (Монпелье, 1975 г.); Всесоюзном совещании по получению, свойствам и применению фосфидов (Киев, 1976 г.); Всесоюзной конференции "Химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов" (Киев, 1979 г.);

заседании Совета по химической термодинамике Отделения физико-химии и технологии неорганических материалов АН СССР;

научных семинарах термической лаборатории им. Лугинина химического факультета МГУ им. Ломоносова; кафедры физической химии МИЭТ; кафедры неорганической химии Воронежского Госуниверситета;

научных конференциях ИОНХ им. Н.С.Курнакова АН СССР;
коллоквиумах лабораторий химической термодинамики и химии
полупроводников ИОНХ АН СССР.

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 2 монографиях и 48
статьях.

Объем работы.

Диссертация состоит из пяти разделов: введение, литературный
обзор (главы I, II), теоретические исследования (глава III), экспери-
ментальные исследования (главы IV - V) и заключение. Работа на-
писана на 298 страницах, содержит 50 рисунков, 24 таблицы, список
цитированной литературы состоит из 421 наименования.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ГЛАВА I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И ДАВЛЕНИЯ ПАРА

В главе I обсуждены принципы и возможности известных тензимер-
рических методов, их достоинства и недостатки. Показано, что су-
ществующие методы измерения давления пара охватывают широкий ин-
тервал давлений, от 10^{-7} до 10^4 мм. рт.ст. Благодаря этому, в за-
висимости от ожидаемой величины давления пара изучаемого объекта,
можно всегда подобрать подходящий метод измерения.

Наименее хорошо обстоит дело с количественным изучением состава
пара, т.е. определением парциальных давлений компонентов. В прост-
ых системах, содержащих не более 2-3 газообразных компонентов,
надежные результаты могут быть получены с помощью измерений сум-
марного давления пара. Многокомпонентные равновесия чаще всего ис-
следуют масс-спектрометрическим методом, если давление пара не
превышает 0,1 мм. рт.ст.; но и в этом случае парциальные давления
определяют с большой погрешностью. В области более высоких давлений

надежного метода определения состава пара не существует.

ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Рассмотрены методы оценки производительности процессов кристаллизации из газовой фазы: сублимации (в том числе, диссоциативная сублимация), различных модификаций химических транспортных реакций (проточные и замкнутые системы, единственное гетерогенное равновесие и параллельные реакции), лимитирующая стадия процесса, преобладающий механизм массопереноса в газовой фазе. Приведены примеры использования метода кристаллизации из газовой фазы для получения кристаллов различных классов неорганических соединений.

Показано, что любой метод оценки скорости кристаллизации и выбор на этой основе оптимальных технологических условий всегда базируется на данных о равновесии. Поэтому первым этапом в создании научных основ технологии выращивания монокристаллов и пленок из газовой фазы должно быть исследование давления и состава пара.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ СУММАРНОГО ДАВЛЕНИЯ ПАРА

В III главе изложен метод определения состава пара, констант равновесия и термодинамических функций веществ из тензиметрических исследований сложных, химических реагирующих систем.

Физической основой метода изучения равновесий, изложенного в главе III, является закон Гиббса. Рассмотрены два основных типа равновесий — гомогенные (реакции в газовой фазе) и гетерогенные равновесия между конденсированной и газовой фазами.

Гомогенные равновесия. В общем случае и химических элемен-

тов могут взаимодействовать с образованием N газообразных соединений. Из эксперимента по измерению суммарного давления ненасыщенного пара P_0 можно составить следующую систему уравнений:

$$P_{0m} - \sum_i P_{im} = 0 \quad (1)$$

$$B_{jm} - \sum_i \nu_{ij} P_{im} = 0 \quad (2)$$

$$K_{qm} - \prod_i P_{im}^{\nu_{iq}} = 0 \quad (3)$$

Уравнение (1) - это закон Дальтона, уравнение (2) - закон сохранения массы j -го элемента, уравнение (3) - закон действия масс. Обозначения: i - номер газообразного компонента, q - номер независимой химической реакции, $B_{jm} = \varepsilon_{jm} RT/A_j V$, A_j - атомный вес j -го химического элемента, ε_{jm} - его количество в реакционном объеме V , R - газовая константа, T - температура, P_{im} - парциальные давления, ν_{iq} - стехиометрические коэффициенты, ν_{ij} - число атомов j -го элемента в i -той молекуле, K_{qm} - константы равновесия.

Из кривой давления пара при определенной температуре можно составить $(p + 1)$ экспериментальных уравнений: одно уравнение (1) и p уравнений (2). Поэтому в простых системах, содержащих ограниченное число газообразных компонентов $N \leq (p+1)$, состав пара определяют решением системы линейных уравнений (1,2) при $m = 1$, а затем находят константу равновесия, как правило, единственной реакции ($q=1$) из уравнения (3). При $N > (p+1)$ такой расчет невозможен, так как система уравнений (1,2) недоопределена: число неизвестных N превышает число уравнений (1,2).

Сущность описанного в главе III метода исследования многокомпонентных равновесий, в которых $N > (p+1)$ и $q > 1$, заключается в решении системы уравнений (1-3), составленных на основании совместного рассмотрения нескольких кривых давления пара. В работе показано, что каждая m -тая кривая давления пара вносит в систему уравнений (1-3) m неизвестных парциальных давлений, из которых независимыми

являются $(M - q)$ неизвестных, так как на них наложено q уравнений связи (3). Для получения однозначного решения задачи о равновесии в многокомпонентной системе при данной температуре необходимо составить и решить нелинейную систему из $(M - p)(M + 1)$ уравнений (1-3) с $(M - p)(M + 1)$ неизвестными.

Гетерогенные равновесия между конденсированной и газовой фазами отличаются от газофазных наличием одной независимой гетерогенной реакции. В работе показано, что исследование таких равновесий в принципе не отличается от изучения равновесий в газовой фазе. В частном случае гетерогенных равновесий, химических транспортных реакций, можно составить одно уравнение (2) для элемента-переносчика и одно уравнение стехиометрии кристаллизуемого вещества.

Таким образом, в предложенном методе исследования многокомпонентных равновесий для определения состава пара и констант равновесия независимых реакций необходимо решать нелинейные системы уравнений. В связи с этим в работе поставлены и решены два вопроса: 1) относятся ли найденные математически корни уравнений к реальному химическому равновесию; и если относятся, то 2) как связаны погрешности в определении парциальных давлений и констант равновесия с ошибками эксперимента.

Условия существования и единственности решения задачи о равновесии.

Для ответа на первый из поставленных вопросов в работе доказана следующая

Теорема: Рассчитанный состав пара адекватен реальному химическому равновесию тогда и только тогда, когда: 1) система уравнений (1-3) при данной температуре имеет единственный набор положительных корней, такой, что 2) константа равновесия каждой q -той независимой реакции инвариантна относительно номера экспериментальной кривой m , т.е. $K_{q1} = K_{q2} = \dots = K_{qm} = K_q = f_q(T)$ во всем

интервале температур T и давлений P_0 .

Доказательство: Необходимость этих утверждений следует из физического смысла рассматриваемых процессов. Если равновесный состав пара известен, то система уравнений (1-3) имеет набор положительных корней, каждый из которых равен соответствующему P_1 и K_q , так как парциальные давления всегда положительны. Но эти условия и достаточны. Действительно, если при всех T и P_0 константы равновесия K_q определяются соответствующими уравнениями (3), то для каждого m при каждой температуре имеется равновесие, описываемое законом действия масс. Но уравнение закона действия масс имеет единственное решение (доказательство см. в работе Я.Е.Зельдовича, ЖФХ, 1938, т. II, 685); следовательно найденные корни K_q являются константами равновесия. Теорема доказана. Значит, решения систем уравнений (1-3) действительно дают значения парциальных давлений и констант равновесия.

Расчет погрешностей.

Определение погрешностей рассчитанных величин констант равновесия и парциальных давлений связано с конкретным видом исследуемых реакций. Пусть в бинарной системе N газообразных молекул вступают в q независимых реакций. Тогда для определения всех неизвестных необходимо составить и решить систему (1-3), общее число уравнений в которой, соответствующее числу неизвестных, равно $(N+1)q$. Обозначим искомые константы равновесия через $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_r$; парциальные давления через $y_{(q+1)}, y_{(q+2)}, \dots, y_{(N+1)q}$, где $q = \max(x)$, а измеряемые параметры P_0, G_j и T - через x_1, x_2, x_3 для первой кривой давления пара; x_4, x_5, x_6 для второй кривой и т.д., вплоть до $x_{3q-2}, x_{3q-1}, x_{3q}$ для q -той кривой. Система уравнений (1-3) примет следующий вид:

$$F_1(y_1, y_2, \dots, y_{(N+1)q}, x_1, x_2, \dots, x_{3q}) = 0 \quad (4)$$
$$1 \leq i \leq (N+1)q$$

где F_1 - функция, имеющая вид одного из уравнений системы (1-3). Обозначим через $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{3q}$ погрешности измерения параметров x_1, x_2, \dots, x_{3q} соответственно. Для истинных значений независимых переменных x_j^0 и для соответствующих им расчетных величин y_k^0 можно записать систему уравнений

$$F_1(y_1^0, y_2^0, \dots, y_{(N+1)q}^0, x_1^0, x_2^0, \dots, x_{3q}^0) = 0 \quad (5)$$

аналогичную системе (4). Исходя из физического смысла рассматриваемой задачи, следует ожидать, что система (5) имеет решение. Тогда при соответствующих условиях в окрестности точки \bar{x}^0 с координатами $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_{3q}^0)$ величины $y_1, y_2, \dots, y_{(N+1)q}$ могут быть представлены как непрерывные дифференцируемые функции $y_i(x_1, x_2, \dots, x_{3q})$, приращения которых $\Delta y_i = (y_i - y_i^0)$ выражаются формулой Тэйлора

$$\Delta y_i = \sum_{j=1}^{3q} \left| \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right|_{\bar{x}^0} (x_j - x_j^0) + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3q} \left| \frac{\partial^2 y_i}{\partial x_j \partial x_k} \right|_{\bar{x}^0} \theta_{jk} (x_j - x_j^0)(x_k - x_k^0) + \dots \quad (6)$$

Если в окрестности точки $\bar{x}^0(x_1^0, x_2^0, \dots, x_{3q}^0)$ зависимость $y_i = y_i(x_1, x_2, \dots, x_{3q})$ достаточно хорошо аппроксимируется $3q$ -мерной гиперплоскостью, т.е. при

$$\left| \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3q} \frac{\partial^2 y_i}{\partial x_j \partial x_k} (x_j - x_j^0)(x_k - x_k^0) + \dots \right| \ll \Delta y_i \quad (7)$$

можно пренебречь суммой высших производных в (6) и получить простое выражение для приращений Δy_i :

$$\Delta y_i = \sum_{j=1}^{3q} \frac{\partial y_i}{\partial x_j} (x_j - x_j^0) \quad (8)$$

где $|x_j - x_j^0| \leq \alpha_j$ (α_j - погрешность в измерении параметра x_j), а частные производные $\frac{\partial y_i}{\partial x_j}$ равны

$$\frac{\partial y_i}{\partial x_j} = - \frac{\frac{D(F_1, F_2, F_3, \dots, F_{(N+1)q})}{D(y_1, y_2, \dots, y_{j-1}, x_j, y_{j+1}, \dots, y_{(N+1)q})}}{\frac{D(F_1, F_2, F_3, \dots, F_{(N+1)q})}{D(y_1, y_2, y_3, \dots, y_{(N+1)q})}} \quad (9)$$

В выражении (9) $\frac{D(F_1, F_2, \dots, F_{(N+1)q})}{D(y_1, y_2, \dots, y_{(N+1)q})}$ - якобиан системы функций $F_1, F_2, F_3, \dots, F_{(N+1)q}$.

Пусть $(x_j - x_j^0) = \alpha_j$ - случайные величины, распределенные по нормальному закону с дисперсиями σ_j^2 . Тогда Δy_i - это сумма

случайных нормально распределенных величин с дисперсиями $|\sigma_j|^2 | \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} |^2$. Поэтому Δu_1 также нормально распределена с дисперсией

$$\sigma_i^2 = \sum_{j=1}^{13} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)^2 \sigma_j^2 \quad (10)$$

Таким образом, указанная процедура расчета дает возможность определить не только величины констант равновесия при каждой температуре, но и дисперсии этих констант. Поэтому в дальнейшем, при расчете ΔH и ΔS из температурных зависимостей констант равновесия можно учесть статистические веса значений констант, которые по определению пропорциональны обратным значениям дисперсий $\omega_i = C \sigma_i^{-2}$, где C - произвольная постоянная. Таким образом будут определены не только численные значения ΔH и ΔS , но и значения их дисперсий, что позволяет оценить погрешности вычисляемых значений термодинамических функций.

Уравнение (9) дает общий способ отыскания частных производных неявных функций, входящих в формулу (10) для расчета дисперсий отдельных значений u_1 . В работе показано, что при некоторых допущениях вычисление значений $\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}$ можно упростить и свести к решению системы линейных уравнений.

Область существования рассчитанных величин.

Доказанная теорема сформулирована для "точных" значений P_1 и K_q . В реальном эксперименте, проводимом с определенными погрешностями, расчет величин P_1 и K_q дает их значения с некоторыми дисперсиями. Геометрически это значит, что при каждой данной температуре решения системы уравнений (1-5) получаются не в виде точки в n -мерном пространстве (n - общее число P_1 и K_q), а в виде некоторой области значений $\{ (P_1 + \Delta P_1); (K_q + \Delta K_q) \}$. Во всем температурном интервале областью существования P_1 и K_q является n -мерный параллелепипед. В работе показано, что при условии $\Delta P_1 \ll P_1$ область существования рассчитанных P_1 и K_q может быть названа ре-

шением системы уравнений

$$\Delta P_0 - \sum \Delta P_i = 0 \quad (11)$$

$$\Delta V_j - \sum v_{ij} \Delta R = 0 \quad (12)$$

$$\Delta K_q - \sum [r_{iq} r_{i-1}^{T_{iq}-1} \Delta R_i | R_k^{T_{kq}} |_{k+i}] = 0 \quad (13)$$

линейных относительно погрешностей ΔP_i и ΔK_q ; в уравнениях (11 - 13) ΔP_0 и ΔV_j - погрешности эксперимента. Поэтому условием 1) доказанной теоремы становится не только положительный набор корней системы уравнений (1-3), но и положительно определенная область их существования, найденная с помощью системы уравнений (11-13). А условие 2) следует отнести к константам равновесия вместе с их дисперсиями, рассчитанными по уравнению (10).

Важнейшей особенностью рассмотренного метода исследования равновесий является то, что он может быть применен и в тех случаях, когда $|y_j| < \alpha_j$, т.е. если некоторые из парциальных давлений и констант равновесия по абсолютной величине меньше погрешностей измерения экспериментальных величин. Как следует из изложенного, для этого необходимо выполнение условий (7) и $|\frac{\partial y_i}{\partial x_i}| < 1$.

Предложенная в работе процедура расчета позволяет, измеряя только суммарное давление пара, исследовать сколь угодно сложные процессы, так как современные ЭВМ способны решать системы уравнений с большим числом неизвестных.

Возможность изучения многокомпонентных равновесий в сложных системах превращает измерение суммарного давления пара в мощный метод экспериментальной термодинамики, базирующийся на современной вычислительной технике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Комплекс экспериментальных исследований, представленный в реферлируемой работе, иллюстрирует три прикладных направления, в которых перспективно использование тензиметрии многокомпонентных равно-

весий. 1) Экспериментальное изучение гомогенных и гетерогенных равновесий и определение их термодинамических констант. 2) Использование полученных результатов в теоретическом анализе процессов кристаллизации из газовой фазы, создающей предпосылки для выбора оптимальных условий выращивания монокристаллов; в частности, рассмотрен случай многокомпонентного химического транспорта и явление его обращения относительно температурного градиента. 3) Прямое экспериментальное исследование отклонения от стехиометрии в кристаллах на основании изучения Р-Т-Х фазовых диаграмм.

Объектами исследования были бинарные соединения элементов II, III, V, VI и VII групп Периодической системы, перспективные в различных областях полупроводниковой техники.

ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Выполненные в реферируемой работе экспериментальные исследования заключались в синтезе некоторых галогенидов, халькогенидов и фосфидов элементов II и III групп Периодической системы, их идентификации, изучении процессов испарения, химических транспортных реакций с различными переносчиками и выращивании монокристаллов.

В IV главе подробно охарактеризованы исходные вещества, описаны методы синтеза, анализа образцов и их физико-химического исследования. Вещества идентифицировали с использованием классических методов физико-химического анализа: дифференциально-термический, рентгенофазовый, химический анализы. Качественный состав пара частично устанавливали, изучая спектры комбинационного рассеяния и поглощения в газовой фазе в видимой и ИК-областях, масс-спектры (спектры комбинационного рассеяния получены д-ром Р.Иллем в Университете Клода Бернара, г.Лион; спектры поглощения получены канд.хим.наук В.Ф.Шевельковым и канд.хим.наук В.А.Коряжким на химическом факультете МГУ им. Ломоносова). Количественные расчеты сделаны на основании измерений суммарного давления пара.

Монокристаллы выращивали методом химических транспортных реакций в замкнутой системе, используя стационарное и переменное температурное поле. Глава IV содержит описание перечисленных экспериментальных методов.

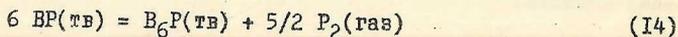
ГЛАВА V. СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФИДА БОРА

В I разделе описано получение поликристаллических пленок фосфида бора BP при термическом разложении смеси BBr_3 и PBr_3 в потоке водорода при температурах 1200 - 1800°C. Приведена схема экспериментальной установки. Описан способ прямого синтеза поликристаллического BP, разработанный на основе исследований кинетики гетерогенной реакции между твердым бором и газообразным фосфором. Время синтеза 2,5-3 часа, выход 95%, сумма примесей $\sim 10^{-3}$ вёс. %.

Во втором разделе приведены результаты калориметрических исследований стандартной теплоты образования и стандартной энтропии BP, масс-спектрометрического изучения термической диссоциации BP. Стандартная теплота образования BP определена из опытов по хлорированию в калориметрической бомбе 1) фосфида бора и 2) красного фосфора в присутствии газообразного BCl_3 (измерения проведены канд. хим. наук Б.И. Тимофеевым под руководством докт. хим. наук Г.Л. Гальченко на химическом факультете МГУ им. Ломоносова). Получена величина $\Delta H_f^\circ (BP, \text{ крист.}, 298, 15^\circ K) = -22,27 \pm 0,84$ ккал/моль. Проведена оценка достоверности известных из литературы немногочисленных значений стандартной теплоты образования BP.

Стандартная энтропия BP $S^\circ (298, 15^\circ K) = 4,72 \pm 0,06$ кал/моль. град и теплоемкость $C_p (298, 15^\circ K) = 7,10 \pm 0,07$ кал/моль. град получены впервые из калориметрических измерений теплоемкости BP при температурах 60-300°C (опыты проведены канд. ф.-м. наук А.Ф. Демиденко и В.И. Кошечко в Новомосковском филиале МХТИ им. Менделеева).

Масс-спектрометрическое исследование диссоциации ВР при температурах 1150-1428°К, выполненное в ИОНХ АН СССР канд.хим.наук А.С.Алиханяном и А.В.Стеблевским, показало, что процесс может быть описан реакциями



Рассчитаны термодинамические константы реакции (14).

ГЛАВА VI. ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ ФОСФИДА БОРА С ХАЛЬКОГЕНАМИ

Проведенный в работе анализ физико-химических свойств фосфида бора ВР показал, что перспективнее всего для кристаллизации этого соединения использовать метод химических транспортных реакций. Известно, что бор образует летучие соединения с элементами VI и VII групп Периодической системы; поэтому они в принципе могут быть переносчиками фосфида бора.

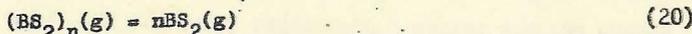
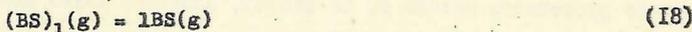
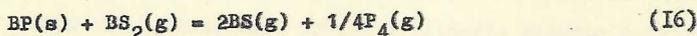
В соответствии с принятой нами методологией изучения процессов кристаллизации из газовой фазы, вначале были исследованы равновесия в системах фосфид бора - переносчик и определены термодинамические константы протекающих реакций. Полученные данные использованы для расчетов массопереноса через газовую фазу. Затем процесс массообмена исследован экспериментально, и на основании всего комплекса теоретических и экспериментальных результатов определены оптимальные условия роста монокристаллов.

В такой последовательности в главе VI изложены результаты исследования химических транспортных реакций ВР с халькогенами.

I. Равновесие в системе ВР - сера.

Исследование проведено двумя экспериментальными методами - изучали спектры поглощения паров и измеряли суммарное давление пара. Расчет проводили методом, изложенным в главе III.

В работе детально описаны подготовка, проведение экспериментальных измерений и их результаты. Полученные экспериментальные данные создали исходные качественные посылки, на основе которых сформулирована схема для расчета равновесия и следующая модель газовой фазы: $(BS)_1$, $(B_2S_3)_m$, $(BS_2)_n$, P_2 и P_4 . Единственным конденсированным компонентом гетерогенного равновесия, как следует ожидать, должен быть кристаллический ВР. Исходя из такой расчетной модели, равновесие можно описать следующим набором независимых реакций:



В работе показано, что степени полимеризации сульфидов бора могут принимать следующие значения: $l = 0, 1, 2, \dots, \frac{1}{2}$; $m = 0, 1, 2, \dots, \frac{1}{2}$; $n = 1, 2, \dots, \frac{1}{2}$. Нулевая степень полимеризации означает отсутствие в парах соответствующей молекулы. Число реакций (18) равно $\sum_{l=1}^{\frac{1}{2}} l - 1$, реакций (19) - $\sum_{m=1}^{\frac{1}{2}} m - 1$, реакций (20) - $\sum_{n=1}^{\frac{1}{2}} n - 1$. В соответствии с моделью (16-21) система уравнений (1-3) для расчета равновесия между ВР и серой принимает вид:

$$P_0 = P(P_4) + P(P_2) + \sum_{l=0}^{\frac{1}{2}} P(BS)_1 + \sum_{m=0}^{\frac{1}{2}} P(B_2S_3)_m + \sum_{n=1}^{\frac{1}{2}} P(BS_2)_n \quad (22)$$

$$N(S)RT/V = \sum_{l=0}^{\frac{1}{2}} lP(BS)_1 + \sum_{m=0}^{\frac{1}{2}} 2mP(B_2S_3)_m + \sum_{n=1}^{\frac{1}{2}} 2nP(BS_2)_n \quad (23)$$

$$\sum_{l=1}^{\frac{1}{2}} lP(BS)_1 + \sum_{m=0}^{\frac{1}{2}} 2mP(B_2S_3)_m + \sum_{n=1}^{\frac{1}{2}} nP(BS_2)_n = 4P(P_4) + 2P(P_2) \quad (24)$$

$$K_q = \prod_i P_i^{T_i q} \quad q = (16)-(21) \quad (25)$$

Уравнение (23) - это закон сохранения количества серы $N(S)$, введенного в реакционное пространство, уравнение (24) определяется стехиометрией фосфида бора, число уравнений (25) равно числу реакции (16-21).

Таким образом, очевидно, что в системе фосфид бора - сера равновесие многокомпонентное, и его исследование может быть проведено двумя путями: 1) прямым решением систем уравнений (22-25), т.е. методом, изложенным в III главе, и 2) последовательными исследованиями каждой реакции (16-21). В работе использованы оба пути, что, во-первых, позволило оценить практическую применимость развитого в III главе расчетного метода и, во-вторых, получить двумя независимыми способами термодинамические данные о неисследованных ранее равновесиях между газообразными сульфидами бора.

Прямое решение задачи о равновесии в системе BP - сера привело к следующим термодинамическим константам:

$$\text{Реакция (16): } \lg K_p = -(24,01 \pm 0,27) 10^3/T + \left(13,21 \pm 0,34 \right)_{\text{(мм.рт.ст.)}} 5/4 \quad (26)$$

$$\Delta H_p^\circ = 109,9 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 44,0 \pm 1,4 \text{ кал/моль.град}$$

$$\text{Реакция (17): } \lg K_p = -(14,6 \pm 0,40) 10^3/T + \left(8,51 \pm 0,33 \right)_{\text{(мм.рт.ст.)}} \quad (27)$$

$$\Delta H_p^\circ = 66,8 \pm 1,8 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 25,8 \pm 1,5 \text{ кал/моль.град}$$

Реакции (20):

$$\text{при } p=2 \quad \lg K_p = -(8,38 \pm 0,41) 10^3/T + \left(9,21 \pm 0,39 \right)_{\text{(мм.рт.ст.)}} \quad (28)$$

$$\Delta H_p^\circ = 38,3 \pm 1,8 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 29,0 \pm 1,7 \text{ кал/моль.град}$$

$$\text{при } p=4 \quad \lg K_p = -(12,35 \pm 0,36) 10^3/T + \left(15,73 \pm 0,31 \right)_{\text{(мм.рт.ст.)}} 3 \quad (29)$$

$$\Delta H_p^\circ = 56,5 \pm 1,6 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 32,4 \pm 1,4 \text{ кал/моль.град}$$

При экспериментальном исследовании термической диссоциации газообразного B_2S_3 получено для реакции (17):

$$\lg K_p = -(14,09 \pm 0,98) 10^3/T + (8,86 \pm 0,89)_{\text{(мм.рт.ст.)}} \quad (30)$$

$$\Delta H_p^\circ = 64,5 \pm 4,5 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 27,4 \pm 4,0 \text{ кал/моль.град}$$

Тензиметрическое изучение полимеризации BS_2 в парах дало для реакций (20)

$$\text{при } n=2: \lg K_p = -(7,69 \pm 0,82) 10^3/T + (9,19 \pm 0,81) \quad (\text{мм.рт.ст.}) \quad (31)$$

$$\Delta H_p^\circ = 35,2 \pm 3,8 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 28,9 \pm 3,7 \text{ кал/моль.град}$$

$$\text{при } n=4: \lg K_p = -(12,19 \pm 0,70) 10^3/T + (15,18 \pm 0,66) \quad (\text{мм.рт.ст.}) \quad (32)$$

$$\Delta H_p^\circ = 55,8 \pm 3,2 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 29,9 \pm 3,0 \text{ кал/моль.град}$$

Из сравнения термодинамических констант реакций (16-20), полученных из независимых тензиметрических экспериментов, - при изучении системы ВР - сера, уравнения (26-29), и при непосредственном испарении соответствующих сульфидов бора, уравнения (30-32), - следует, что

1) В обоих случаях получен один и тот же состав пара (конечно, в системе ВР - сера в парах, кроме сульфидов бора, присутствует еще и фосфор): уравнения (18,19) вырождаются в тождества при $n = 1$, степень полимеризации BS_2 (газ) равна $n=1, 2$ и 4.

2) Константы равновесия реакций (17,20), рассчитанные как независимо друг от друга, из экспериментов по испарению сульфидов бора, так и совместно, при решении общей задачи о равновесии ВР - сера, в пределах указанных в уравнениях (27-32) дисперсий совпадают. Сами же дисперсии в коэффициентах уравнений (27-29) меньше, чем в (30-32). Следовательно, можно ожидать, что термохимические константы реакций между сульфидами бора, полученные при исследовании системы ВР - сера, более достоверны, чем определенные из прямых экспериментов с сульфидами бора. Этот, на первый взгляд, парадоксальный результат объясняется высокой гигроскопичностью сульфидов бора и связанными с этим трудностями в прецизионном взвешивании образцов, что заметно понижает качество полученных результатов.

3) Решение задачи о равновесии в системе ВР - сера, содержащей семь газообразных компонентов, удалось осуществить только с

помощью метода, изложенного в главе III. Существовавшими ранее методами решение невозможно.

2. Равновесие в системе ВР-селен.

При исследовании системы ВР - селен также анализировали спектры поглощения паров и измеряли суммарное давление пара. В работе показано, что расчетная модель равновесия должна описываться независимыми реакциями, аналогичными реакциям (I6-2I). Соответственно, нелинейная система алгебраических уравнений (I-3) в данном случае должна иметь вид, аналогичный (22-25).

При прямом решении задачи о равновесии ВР - селен для реакций, аналогичных (I6, I7), соответственно получено:

$$\lg K_p = -(19,43 \pm 0,40)10^3/T + (13,81 \pm 0,39)(\text{мм.рт.ст.})^{5/4} \quad (33)$$

$$\Delta H_p^\circ = 88,9 \pm 1,8 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 50,9 \pm 1,8 \text{ кал/моль.град}$$

$$\lg K_p = -(10,28 \pm 0,35)10^3/T + (9,95 \pm 0,30)(\text{мм.рт.ст.}) \quad (34)$$

$$\Delta H_p^\circ = 47,4 \pm 1,6 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 32,3 \pm 1,4 \text{ кал/моль.град}$$

Непосредственное исследование термической диссоциации V_2Se_3 (газ) по реакции, аналогичной (I7), дало:

$$\lg K_p = -(10,8 \pm 0,8)10^3/T + (10,2 \pm 0,6)(\text{мм.рт.ст.}) \quad (35)$$

$$\Delta H_p^\circ = 49,4 \pm 3,4 \text{ ккал/моль}; \Delta S_p^\circ = 33,5 \pm 3,1 \text{ кал/моль.град}$$

Проведенные двумя независимыми путями исследования газообразных селенидов бора (испарение V_2Se_3 и взаимодействие ВР с селеном) привели к согласующимся результатам: $l = m = n = 1$, а уравнения (34) и (35) не различимы в пределах рассчитанных дисперсий коэффициентов.

Равновесие в системе ВР - селен (пять газообразных компонентов) удалось исследовать описанным в главе III методом. Ранее известными методами его изучить невозможно.

3. Кинетика химических транспортных реакций фосфида бора с халькогенами

Кинетические расчеты скорости и производительности процессов кристаллизации из газовой фазы, в частности, химических транспортных реакций, - одна из важнейших прикладных областей применения тензиметрии. В свою очередь, кинетические исследования являются основой дальнейших опытов по кристаллизации в оптимальных условиях. В третьем разделе главы VI показана плодотворность такого подхода на примерах химических транспортных реакций ВР с халькогенами.

Расчеты скорости переноса ВР халькогенами выполнены в рамках квазиравновесной диффузионной теории Дж.Мандела - Р.Ливера. Используются формулы, выведенные для случая переноса с параллельными реакциями. Необходимые термодинамические функции и сведения о равновесии получены и уже прореферированы в первых двух разделах VI главы.

В работе детально обсуждены граничные условия теории и ее применимость к системам ВР - сера (селен). Приведены результаты расчетов скорости переноса фосфида бора серой и селеном в диффузионной области массообмена в зависимости от основных технологических параметров процесса: исходной концентрации переносчика, температуры в зонах "источника" и кристаллизации. Расчеты сделаны в широких областях температуры и давления. Полученные теоретически величины сопоставлены с экспериментальными данными, также подробно описанными в работе.

Показано, что квазиравновесная диффузионная теория химических транспортных реакций применима к системам ВР - сера (селен) в широком интервале температур - от 600 до 1150°C - и довольно узком интервале давлений, или исходных концентраций переносчика: до 0,4 мг/мл серы и 0,2 мг/мл селена. Этим концентрациям соответствует суммарное давление пара при средней температуре процесса $P_0 \leq 250$ мм.

рт. ст. (сера) и $P \ll 100$ мм рт.ст. (селен).

4. Кристаллизация фосфида бора.

В этом разделе описаны опыты по выращиванию монокристаллов ВР в оптимальных с кинетической точки зрения условиях. Кристаллы выращивали методом химических транспортных реакций в стационарных и динамических условиях. Процесс зародышеобразования контролировали двумя способами: перемещением реактора в постоянном температурном поле и наложением на неподвижный реактор изменяющегося во времени температурного градиента.

В зависимости от технологических параметров выращены иглообразные, пластинчатые, объемные монокристаллы и дендриты. Описана зависимость габитуса кристаллов от температуры кристаллизации, измерены некоторые физические свойства. Приведены цветные фотографии кристаллов разного габитуса.

ГЛАВА УП. ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ In_2Se_3 С ИОДОМ.

В проблеме химического транспорта In_2Se_3 с иодом основное внимание в работе уделено двум аспектам: термодинамическому (в связи с ожидавшимся большим числом газообразных компонентов) и кинетическому (в особенности, возможности температурной инверсии направления переноса). Как и в химических транспортных реакциях с участием ВР, кинетические исследования проведены на основании результатов изучения равновесия.

1. Равновесие в системе In_2Se_3 - иод.

Равновесие исследовали в широких интервалах температуры и давления несколькими экспериментальными методами: анализировали электронные и колебательные спектры поглощения и комбинационного рассеяния насыщенного и ненасыщенного пара, измеряли суммарное давление пара в гомогенных и гетерогенных системах. Расчеты термодинамических констант выполнены методом, изложенным в III главе; термодинами-

ческие методы физико-химического анализа для их исследования оказались не достаточно чувствительными. Обычно для этой цели используют косвенные методы, в частности, измерения электрических свойств закаленных образцов. Такие исследования неизбежно связаны с не всегда очевидными допущениями.

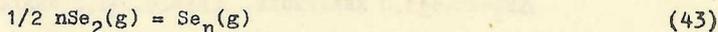
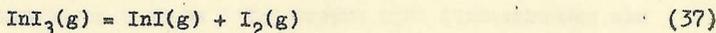
Использованный в реферируемой работе метод исследования отклонения от стехиометрии в кристаллах основан на законе Гиббса и заключается в следующем. В двухкомпонентной системе в соответствии с правилом фаз температурная зависимость давления насыщенного пара является однозначной функцией состава сосуществующих фаз. Если какая-либо твердая фаза имеет переменный состав, то вдоль трехфазной линии "твердая фаза - жидкость (или вторая твердая фаза) - пар" в равновесие вступает состав исследуемой твердой фазы, соответствующий границе области ее гомогенности. Отсюда ясно, что по известному составу исходного двухфазного образца пограничный состав исследуемой твердой фазы при определенной температуре может быть найден, если известны составы пара и второй конденсированной фазы при этой температуре в трехфазном равновесии. Тензиметрическому определению равновесного состава пара посвящены предыдущие главы диссертации. Состав второй конденсированной фазы можно определить следующим образом.

Если по сравнению с исследуемым кристаллом находящаяся с ним в равновесии вторая конденсированная фаза обладает большей летучестью, то ее количественный анализ можно провести, испарив ее полностью и проанализировав затем образовавшийся пар. Температуру, при которой вторая конденсированная фаза испарилась целиком, можно найти из P-T проекции диаграммы состояния. Ниже этой температуры конденсат состоит из двух фаз; поэтому давление пара изменяется по линии трехфазного равновесия. Выше этой температуры в конденсате остается только исследуемая твердая фаза, и наблюдается переход в

ческие функции газообразных иодидов индия рассчитаны также статистическими методами из молекулярных констант. Проведено сопоставление полученных разными методами результатов.

В первом разделе УП главы содержится детальное описание синтеза, идентификации и очистки образцов, методик экспериментального исследования. Анализ результатов рентгенографического исследования кристаллических фаз и спектральных исследований паров привел к следующей модели равновесия. При низких температурах существует область моновариантного четырехфазного равновесия между кристаллическими In_2Se_3 , InSeI и селеном и газообразным иодом. При повышении температуры система переходит в область дивариантного двухфазного равновесия между кристаллическим In_2Se_3 и многокомпонентной газовой фазой. Показано, что расчетная модель газовой фазы должна быть сформулирована следующим образом: $(\text{InI}_3)_k$, $k=1,2,\dots, \nu_1$; $(\text{InI}_2)_{1,1=0,1,2,\dots, \nu_2}$; $(\text{InI})_m$, $m=1,2,\dots, \nu_3$; I_2 ; Se_n , $n=2,3,5,6,7,8$. Степень полимеризации $l=0$ соответствует отсутствию молекулы InI_2 в газовой фазе; случаи $k=0$ и $m=0$ невозможны, так как молекулы InI_3 и InI зарегистрированы в спектрах комбинационного рассеяния и поглощения паров.

Такая модель равновесия может быть описана следующим набором независимых реакций:



Число реакций (39) равно $\sum_{k=1}^4 k - I$, реакций (40) - $\sum_{l=1}^2 l - I$,
 реакций (41) - $\sum_{m=1}^4 m - I$.

Таким образом, дивариантное гетерогенное равновесие в системе In_2Se_3 -под многокомпонентное, и его прямое тензиметрическое исследование осуществимо только методом, изложенным в III главе. Возможен и второй путь - последовательное изучение каждой из гомогенных реакций (37-43). Глава УП содержит описание обоих путей исследования. Так как в литературе имеются достаточно надежные сведения о реакциях (42,43), то второй путь заключается в изучении газофазных реакций между иодидами индия.

Исследование испарения InI показало, что молекула InI в парах присутствует только в виде мономера ($m = 1$). Насыщенный пар над конденсированным InI состоит из одного компонента, $\text{InI}(\text{газ})$, не диссоциирующего по крайней мере до 1000°C . Давление насыщенного пара описывается уравнением

$$\lg P = -(5290 \pm 30)/T + (8,09 \pm 0,02) \quad (\text{мм.рт.ст.}) \quad (44)$$

Для InI определено: $\Delta H_{\text{исп}} = 24,21 \pm 0,14$ ккал/моль, $\Delta S_{\text{исп}} = 23,83 \pm 0,04$ ккал/моль.град, $\Delta H_{\text{пл}} = 5,4 \pm 0,3$ ккал/моль, $t_{\text{кип}} = 743^\circ\text{C}$,
 $t_{\text{пл}} = 360^\circ\text{C}$.

Термодинамические свойства иодидов индия.

При тензиметрическом изучении реакций (37-41) измеряли давление ненасыщенного пара смесей InI с иодом в различных концентрациях и соотношениях, близких к стехиометрии InI_2 и InI_3 . Получены следующие термодинамические константы:

Реакция (37): $\lg K_p = -(9400 \pm 990)/T + (9,73 \pm 0,90)$ (мм.рт.ст.) (45)

$$\Delta H_p^\circ = 43,0 \pm 4,5 \text{ ккал/моль}, \Delta S_p^\circ = 31,3 \pm 4,1 \text{ кал/моль.град}$$

Реакция (38): $\lg K_p = -(6200 \pm 660)/T + (8,68 \pm 0,26)$ (мм.рт.ст.) (46)

$$\Delta H_p^\circ = 28,4 \pm 3,0 \text{ ккал/моль}, \Delta S_p^\circ = 26,5 \pm 1,2 \text{ кал/моль.град}$$

Для приведения полученных величин к стандартным условиям и с целью независимого определения термодинамических функций газообразных иодидов индия проведены расчеты методами статистической термодинамики в приближении "жесткий ротатор - гармонический осциллятор". Молекулярные константы взяты по соответствующим спектральным данным. Значения термодинамических констант приведены в табл. I.

Таблица I.

Термодинамические свойства газообразных иодидов индия.

Молекула	Тензиметрия		Статистический расчет			
	ΔH_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0 ккал/моль град	$C_p 298$ кал/моль.град	ϕ	S_{298}^0	$H_{298}^0 - H_0^0$ кал/моль
InI	1,6	63,9	8,83	55,64	63,86	2450
InI ₂	-5,6	81,7	13,64	71,90	84,05	3620
InI ₃	-27,9	95,0	19,40	78,80	95,58	5010

Прямой расчет равновесия In₂Se₃ - иод.

Для расчета термодинамических констант реакций (36-43) из измерений суммарного давления пара в системе In₂Se₃ - иод использован метод, изложенный в III главе. Система уравнений (I-3) в данном случае имеет вид:

$$P_c - \left\{ \sum_{k=1}^3 kP(\text{InI}_3)_k + \sum_{l=0}^2 P(\text{InI}_2)_l + \sum_{m=1}^2 P(\text{InI})_m + P(\text{I}_2) + P(\text{I}) + \sum_{\substack{n=2 \\ n \neq 4}}^8 P(\text{Se}_n) \right\} = 0 \quad (47)$$

$$N(\text{I})RT/V - \left\{ \sum_{k=1}^3 kP(\text{InI}_3)_k + \sum_{l=0}^2 2lP(\text{InI}_2)_l + \sum_{m=1}^2 mP(\text{InI})_m + 2P(\text{I}_2) + P(\text{I}) \right\} = 0 \quad (48)$$

$$3 \left\{ \sum_{k=1}^3 kP(\text{InI}_3)_k + \sum_{l=0}^2 lP(\text{InI}_2)_l + \sum_{m=1}^2 mP(\text{InI})_m \right\} - 2 \sum_{\substack{n=2 \\ n \neq 4}}^8 nP(\text{Se}_n) = 0 \quad (49)$$

$$\prod_i P_i^{I_i} - K_q = 0, \quad q = (36) - (43) \quad (50)$$

Уравнение (47) - это закон Дальтона, уравнение (48) - закон сохранения массы иода, уравнение (49) определяется стехиометрией

In_2Se_3 , уравнения (50) - закон действия масс. Решение системы уравнений (47-50), удовлетворяющее требованиям теоремы о существовании и единственности (см. главу III), получено при $k = l = m = 1$ и следующих термодинамических константах:

$$\text{Реакция (36): } \lg K_p = -(17,25 \pm 0,72) \text{IO}^3 / T + (28,85 \pm 0,80) / 5/2 \quad (51)$$

(мм.рт.ст.)

$$\Delta H_T^0 = 78,9 \pm 3,3 \text{ ккал/моль}, \Delta S_T^0 = 99,1 \pm 3,7 \text{ кал/моль.град}$$

$$\text{Реакция (37): } \lg K_p = -(9,70 \pm 1,05) \text{IO}^3 / T + (10,2 \pm 1,0) / \quad (52)$$

(мм.рт.ст.)

$$\Delta H_T^0 = 44,4 \pm 4,8 \text{ ккал/моль}, \Delta S_T^0 = 33,4 \pm 4,6 \text{ кал/моль.град}$$

$$\text{Реакция (38): } \lg K_p = -(6,80 \pm 0,90) \text{IO}^3 / T + (8,9 \pm 0,4) / \quad (53)$$

(мм.рт.ст.)

$$\Delta H_T^0 = 31,1 \pm 3,2 \text{ ккал/моль}, \Delta S_T^0 = 27,5 \pm 1,8 \text{ кал/моль.град}$$

Таким образом, в главе УП определены состав пара и термодинамические функции иодидов индия из двух различных тензиметрических экспериментов: измеряли суммарное давление пара в двухкомпонентной гомогенной системе индий - иод и трехкомпонентной гетерогенной системе In_2Se_3 - иод. В обоих случаях полимеризации иодидов индия в парах не обнаружено. Сравнение уравнений (45,46) (система индий - иод) с уравнениями (52,53) (система In_2Se_3 - иод) показывает, что найденные термодинамические функции в пределах указанных дисперсий не различаются. Относительно меньшие дисперсии в коэффициентах уравнений (45,46) связаны с большей точностью в определении количества введенного в реакцию иода при изучении системы индий - иод, так как в этом случае, как показано в работе, навеску иода можно было уточнить, измеряя давление насыщенного пара при $t < 150^\circ\text{C}$. В системе In_2Se_3 - иод такой возможности не было, так как реакция протекает уже при низкой температуре.

Совпадение результатов, полученных из разных тензиметрических опытов, может в известной мере служить критерием надежности полученных термодинамических функций и показывает, что изложенные

в III главе метод исследования многокомпонентных равновесий применим в очень сложных случаях: гетерогенная система In_2Se_3 - иод, как видно из уравнений (36-43), содержит один кристаллический и II газообразных компонентов.

2. Процесс переноса в системе In_2Se_3 - иод.

Известно, что направление переноса вещества в химических транспортных реакциях может как совпадать, так и быть противоположным направлению температурного градиента. Из экспериментальных данных известно, что в некоторых случаях при изменении условий переноса вещества одним и тем же транспортирующим агентом происходит температурная инверсия направления транспорта. Такое явление естественно объяснить наличием параллельных процессов, так как, если в транспортной системе идет всего одна гетерогенная химическая реакция, то направление транспорта определяется знаком теплового эффекта этой реакции в соответствии с законом Вант-Гоффа.

В.В. Печасвым показано (см. J. Cryst. Growth, 1977, v. 38, 129), что в многокомпонентных гетерогенных равновесиях при наличии в газовой фазе диффузии и стефановской конвекции скорость w переноса конденсированной фазы можно рассчитать по формуле

$$w = \alpha \sum_j \left(\sum_l \frac{\delta_{jl} P_{jl}}{P_{jl}} \frac{dP_{jl}}{dT} - \frac{dP_j}{dT} \right) \quad (54)$$

Здесь δ_{jl} - количество атомов переносчика l в молекуле так называемого характеристического компонента j , P_{jl} - парциальное давление пара этого компонента; $\alpha = \frac{D}{RT} \frac{dT}{dx}$, D - коэффициент диффузии, T - температура, x - направление переноса (рассмотрен одномерный случай). Поскольку в уравнение (54) входят величины, которые могут иметь разные знаки, то, в зависимости от выбора транспортной системы и ее технологических параметров, в принципе возможны случаи, когда члены, стоящие в скобках в уравнении (54), значимо отличны от нуля, но их сумма равна нулю. В этих условиях

скорость переноса конденсированной фазы также равна нулю, несмотря на то, что массовые потоки всех газообразных компонентов имеются. В рассматриваемой точке наступает обращение транспорта, а суммарные потоки осаждаемых компонентов за счет диффузии в точности компенсируются обратными потоками за счет стефановской конвекции, возникающей в результате гомогенных процессов.

В главе УП показано, что в случае переноса In_2Se_3 изодом уравнение (54) приобретает вид:

$$w = \alpha \sum_j \left\{ \frac{P_j}{P(\text{InI})} \frac{dP(\text{InI})}{dT P_0} - \frac{dP(\text{InI})}{dT P_0} \right\} M_j \quad (55)$$

где P_0 - суммарное давление пара в системе, M_j - число атомов селена в каждой полимерной молекуле селена.

В работе приведены результаты расчета скорости переноса In_2Se_3 в зависимости от температуры и давления и показано, что при $P_0 \leq 0,5$ атм возможно обращение транспорта. Если $P_0 \leq 0,25$ атм, то направление транспорта инвертируется несколько раз, и следовательно, сильно зависит от выбора температуры и исходной концентрации иода в реакторе. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными.

ГЛАВА УШ. ИССЛЕДОВАНИЯ P-T-X ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ И ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ В КРИСТАЛЛАХ

Проблемы P-T-X фазовых диаграмм и отклонения от стехиометрии в кристаллах являются центральными в химии твердого тела и технологии неорганических материалов. В главе УШ показана их взаимосвязь, и на этой основе описан способ прямого определения границ области гомогенности в кристаллах, развитый в работах школ А.В.Новоселовой (см. ДАН СССР, 1974, т. 215, 603) и В.Б.Лазарева (см. Current Topics in Materials Science, v. 1, North-Hol. Publ, 1978).

Многие неорганические соединения, в том числе, полупроводниковые, имеют узкие области гомогенности (менее 0,1 ат.%). Класси-

область двухфазного равновесия SG граничного состава твердой фазы с паром. Температуру "отрыва" от трехфазной линии, или температуру изменения фазового состояния системы, легко зафиксировать по резкому излому на кривой температурной зависимости давления пара.

Таким образом, определение границ области гомогенности кристаллических фаз в этом методе сводится к исследованию давления и состава пара в точках изменения фазового состояния системы.

Объектами экспериментального исследования P-T-X диаграмм и отклонения от стехиометрии в кристаллах в работе были системы индий-селен, кадмий-фосфор и цинк-фосфор, содержащие полупроводниковые соединения $A^{III}B^{VI}$ и $A^{II}B^{IV}$. Эти материалы нашли широкое применение в полупроводниковой технике.

I. Селенид индия In_2Se_3

На рис. I приведена P-T проекция системы индий-селен в области существования In_2Se_3 , ограниченной трехфазной линией ABCD. Верхняя ее часть (ABC) соответствует трехфазному равновесию между насыщенным селеном твердым In_2Se_3 , жидкостью, состав которой определяется линией ликвидуса в области 60-100 ат.% Se, и паром. Нижняя ветвь P-T проекции (CD) - это трехфазное равновесие между кристаллическим In_2Se_3 , насыщенным индием, жидкостью состава, изменяющегося вдоль линии ликвидуса при $X < 60$ ат.% Se, и паром. Обе части сливаются в точке C неинвариантного равновесия, определяемой максимальной температурой плавления $t_{\text{макс}}$ фазы $In_{2-\delta}Se_{3+\delta}$ фиксированного состава (с определенным отклонением от стехиометрии δ) под определенным давлением пара. В работе показано, что максимальной температуре плавления 888°C под давлением 35 мм.рт. ст. соответствует состав 59,98, ат.% Se.

Максимальная растворимость селена в In_2Se_3 определена из кривых IO-I4 (см.рис.I) и приведена в табл. 2. Растворимость ин-

дия в In_2Se_3 при температурах, близких к плавлению, составляет 0,01-0,02 ат.-%.

Таблица 2

Растворимость селена в In_2Se_3 при разных температурах

T, °K	Состав кристаллической фазы, ат.-% Se
648	60,01
722	60,01
748	60,03
755	60,05
791	60,05
915	60,11

Экспериментальные результаты табл.2 показывают, что In_2Se_3 растворяет небольшие количества селена, от 0,01 до 0,11 ат.%, и что с повышением температуры область гомогенности In_2Se_3 расширяется. Вместе с тем, из табл. 2 видно, что возможности метода, составляющие в данном случае сотые доли ат.-% Se, при низких температурах совпадают с шириной области гомогенности и поэтому дают лишь оценку граничных составов.

Особое внимание в главе УШ уделено анализу фазового превращения γ - δ в In_2Se_3 в температурном интервале 743-748°C (линия EF трехфазного равновесия γ - δ - пар на рис.1) и исследованию термодинамических функций селенидов индия.

Термохимические константы In_2Se (газ) и In_2Se_3 (крист) исследованы методами измерения теплоемкости при 55-300°C, ИК-спектроскопии паров и тензиметрии. В УШ главе подробно обсуждены соответствующие экспериментальные и расчетные результаты.

Стандартная теплота образования In_2Se_3 определена при

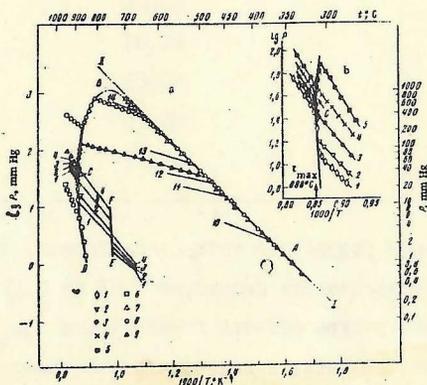


Рис.1. P-T проекция области существования In_2Se_3 .

I-4 - испарение In_2Se_3 при $C(\text{In}_2\text{Se}_3) = 0,018(\text{I}); 0,025(\text{II}); 0,05(\text{III}); 0,10(\text{IV})$ г/мл. 5-14 - испарение сплавов, содержащих (в ат.%Se): 5 - 59,99; 6 - 59,0; 7 - 63,0; 8 - 62,0; 9 - 60,3 ($C_{\text{ТВ}}=0,05$); 10 - 60,05 ($C_{\text{ТВ}}=0,04$); 11 - 60,3 ($C_{\text{ТВ}}=0,02$); 12 - 60,5 ($C_{\text{ТВ}}=0,02$); 13 - 60,5 ($C_{\text{ТВ}}=0,05$); 14 - 61,0 ($C_{\text{ТВ}}=0,132$ г/мл).

$C_{\text{ТВ}}$ - концентрация твердой фазы соответствующего состава.

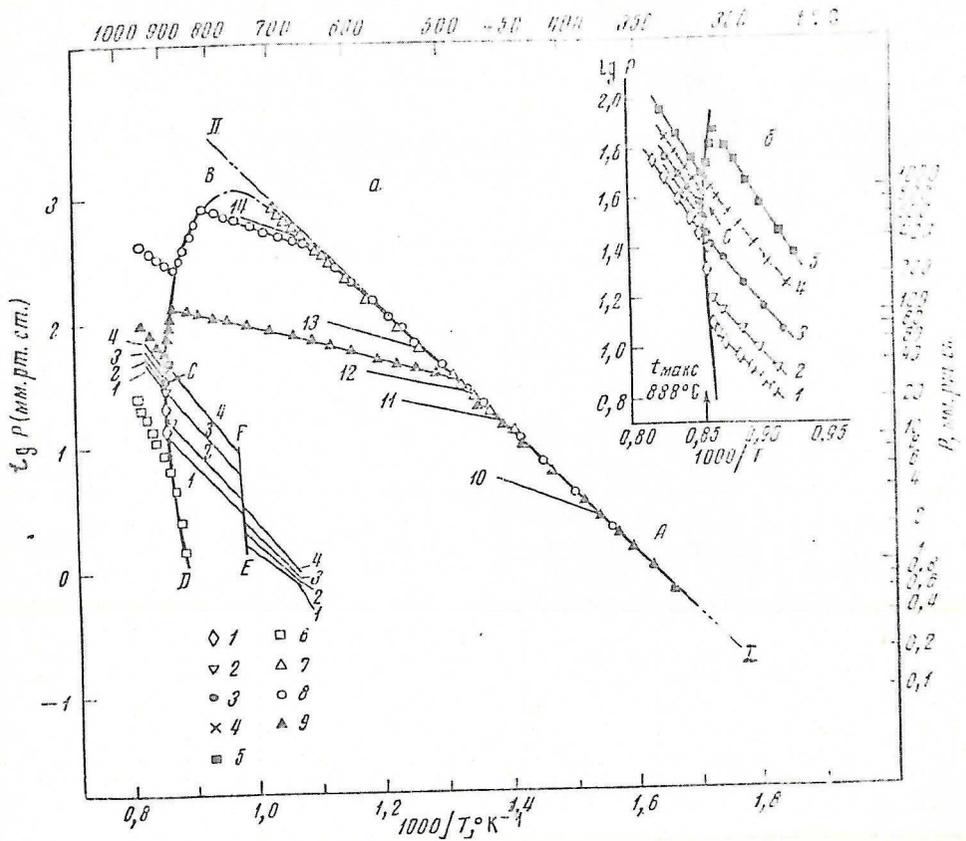
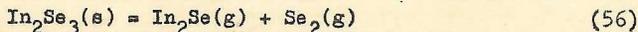


Рис. I. P-T проекция области существования In_2Se_3 .

I-4 - испарение In_2Se_3 при $C(In_2Se_3) = 0,018(I); 0,025(2); 0,05(3); 0,10(4)$ г/мл. 5-14 - испарение сплавов, содержащих (в ат. % Se): 5 - 59,99; 6 - 59,0; 7 - 63,0; 8 - 62,0; 9 - 60,3 ($C_{ТВ} = 0,05$); 10 - 60,05 ($C_{ТВ} = 0,04$); 11 - 60,3 ($C_{ТВ} = 0,02$); 12 - 60,5 ($C_{ТВ} = 0,02$); 13 - 60,5 ($C_{ТВ} = 0,05$); 14 - 61,0 ($C_{ТВ} = 0,132$ г/мл).

$C_{ТВ}$ - концентрация твердой фазы соответствующего состава.

тензиметрическом исследовании реакции



и рассчитана по II и III законам термодинамики. Получено

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{In}_2\text{Se}_3, \text{s}, 298, 15^{\circ}\text{K}) = -57,4 \text{ ккал/моль}, \quad S^{\circ} (\text{In}_2\text{Se}_3, \text{s}, 298, 15^{\circ}\text{K}) = 47,9 \text{ кал/моль.град.}$$

2. Система кадмий-фосфор

В этом разделе приведены результаты исследования P-T фазовой диаграммы системы Cd - P в области концентраций 66,7-100 ат.% P и термодинамических констант Cd_3P_2 , CdP_2 и CdP_4 .

P-T-X диаграмма состояния

Для построения P-T проекции фазовой диаграммы измеряли суммарное давление пара над образцами состава 66,7; 75; 80; 81; 85 ат.% P. В области концентраций 66,7-80 ат.% P был проведен дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ. P-T проекция диаграммы состояния схематически изображена на рис. 2. Фазы, вступающие в трехфазные равновесия, обозначены общепринятыми символами: S_1 - кристаллическая фаза I, L - жидкость, G - газ. Линии трехфазных равновесий с участием только конденсированных фаз на P-T проекции представляют собой практически вертикальные кривые и на рис. 2 не изображены.

На P-T проекции нанесены следующие моновариантные линии. Кривая QE трехфазного равновесия между кристаллическими CdP_4 , фосфором и газом представляет собой моновариантную кривую нагревания образцов состава 81 и 85 ат.% фосфора. Выше $\sim 500^{\circ}\text{C}$ она практически совпадает с кривой RE давления насыщенного пара красного фосфора. Точка E - вырожденная эвтектика, соответствует инвариантному равновесию между четырьмя фазами: твердыми CdP_4 , фосфором, жидкостью эвтектического состава и паром. В ней пересекаются четыре линии трехфазных равновесий: $S_{\text{CdP}_4} S_{\text{P}} G$, $S_{\text{CdP}_4} S_{\text{P}} L$, $L S_{\text{P}} G$ и

$S_{CaP_4}^{LG}$. Так как эвтектика со стороны фосфора вырожденная, то линия равновесия $LS_{P_2}^G$ вырождается в точку и на P-T проекции не видна. Линия EP_1 описывает трехфазное равновесие между твердым CaP_4 , жидкостью состава, определяемого ликвидусом в интервале концентраций 80-100 ат.% фосфора, и паром. Она заканчивается в точке P_1 инконгруэнтного плавления CaP_4 . Температура перитектического превращения $S_{CaP_4} \rightleftharpoons S_{CaP_2} + L$, определенная методом ДТА, равна $755^\circ C$.

В инвариантной точке P_1 четырехфазного равновесия пересекаются линии трехфазных равновесий $S_{CaP_2} S_{CaP_4} L$, $S_{CaP_4}^{LG}$, $S_{CaP_2}^{LG}$ и $S_{CaP_2} S_{CaP_4}^G$. Линия DP_1 построена по кривым испарения образцов состава 75 ат.%P и кристаллов CaP_4 , взятых в концентрациях 10^{-3} - 10^{-4} г/мл. В равновесии $S_{CaP_2}^{LG}$ (кривая P_1F) вступает жидкость состава, определяемого ликвидусом в области концентраций 66,7-80 ат.%P. Кривая эта заканчивается в точке F конгруэнтного плавления CaP_2 . Ее примерные координаты $782^\circ C$ и ~ 20 атм. Линия трехфазного равновесия между жидкостью состава 60-66,7 ат.%P, кристаллическим CaP_2 и паром (FP_2) заканчивается в инвариантной точке R_2 инконгруэнтного плавления Ca_2P_3 . В ней пересекаются линии четырех трехфазных равновесий: $LS_{CaP_2}^G$, $S_{Ca_2P_3} S_{CaP_2} L$, $S_{Ca_2P_3} S_{CaP_2}^G$ и $LS_{Ca_2P_3}^G$. Моновариантная линия $S_{CaP_2} = G$ описывает процесс конгруэнтной сублимации кристаллического CaP_2 .

Двухфазное поле, ограниченное моновариантными кривыми AP_2FP_1D , представляет собой область существования фазы на основе CaP_2 . Наибольшую часть P-T проекции занимает область существования фазы на основе CaP_4 (DP_1EQ).

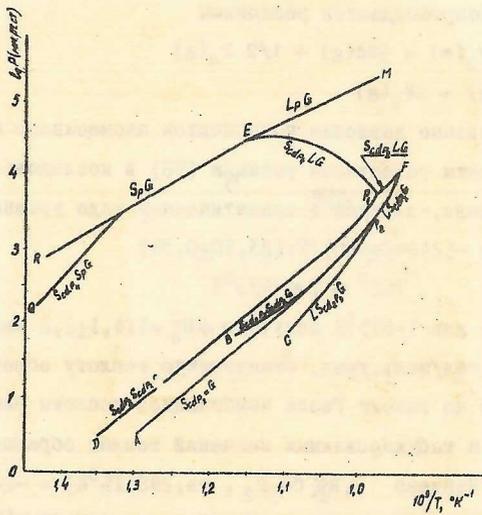


Рис. 2. Схема P-T проекции фазовой диаграммы Cd - P в области концентраций 66,7-100 ат.% P.

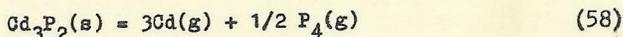
Термодинамические свойства фосфидов кадмия

Термические константы фосфидов кадмия исследованы методом измерения суммарного давления пара.

Cd₃P₂. Исследовали сублимацию монокристаллов Cd₃P₂, полученных из газовой фазы в замкнутом пространстве или в потоке водорода. Были изучены три образца Cd₃P₂ в температурном интервале 760-990°K. Экспериментальные данные аппроксимированы уравнением:

$$\lg P(\text{atm}) = -7120/T + 6,9412 \quad (57)$$

В работе показано, что сублимация Cd₃P₂ является конгруэнтным процессом и сопровождается реакциями



Рассчитаны парциальные давления компонентов насыщенного пара и определены константы равновесия реакции (58) в исследованном температурном интервале, выраженные в аналитическом виде уравнением

$$\lg K_p(\text{atm}^{7/2}) = -(24940 \pm 480)/T + (23,70 \pm 0,39) \quad (60)$$

$$760^\circ \leq T \leq 990^\circ \text{K}$$

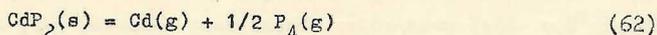
Из уравнения (60) для T=875°K получено ΔH_г⁰ = 114,1 ± 2,2 ккал/моль,

ΔS_г⁰ = 108,4 ± 2,5 кал/моль.град. Стандартную теплоту образования Cd₃P₂ определяли по закону Гесса комбинацией теплоты реакции сублимации Cd₃P₂ и табулированных значений теплот образования Cd (газ) и P₄(газ). Найдено ΔH_г⁰(Cd₃P₂, тв, 298,15°K) = -24,1 ± 3,0 ккал/моль. Энтропия Cd₃P₂ оценена из величины ΔS⁰(875°K) реакции (58) и табулированных значений энтропий Cd (газ) и P₄ (газ). Получено S⁰(Cd₃P₂, тв, 298,15°K) = 36,5 кал/моль.град.

Дифосфид кадмия CdP₂. Измеряли давление пара над кристаллическим CdP₂ в температурном интервале 515-727°С. Было исследовано восемь образцов CdP₂. Экспериментальные данные представлены в виде уравнения:

$$\lg P(\text{mm Hg}) = -7610/T + 10,475 \quad (61)$$

Анализ кривых давления ненасыщенного пара показал, что сублимация CdP_2 - процесс конгруэнтный и сопровождается реакциями



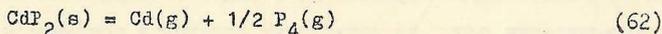
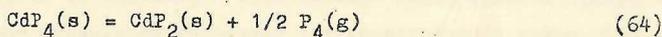
Температурная зависимость константы равновесия реакции (62) описывается уравнением

$$\lg K_p \text{ (мм.рт.ст.}^{3/2}\text{)} = -(11420 \pm 130)/T + (15,00 \pm 0,14) \quad (63)$$

$$788^\circ \leq T \leq 1000^\circ \text{K}$$

из которого для средней температуры сублимации $T=900^\circ \text{K}$ получено $\Delta H_g^\circ = 52,3 \pm 0,6$ ккал/моль, $\Delta S_g^\circ = 48,9 \pm 0,6$ кал/моль.град. Комбинация этих величин с табулированными значениями термодинамических констант Cd (газ) и P_4 (газ) дает $\Delta H_f^\circ (\text{CdP}_2, \text{тв}, 298,15^\circ \text{K}) = -13,5 \pm 2,0$ ккал/моль и оценку стандартной энтропии $S^\circ (\text{CdP}_2, \text{тв}, 298,15^\circ \text{K}) = 19,3$ кал/моль.град.

Тетрафосфид кадмия CdP_4 . Термодинамические константы CdP_4 определяли из экспериментальных данных по измерению суммарного давления пара над кристаллическим CdP_4 в температурном интервале $740-910^\circ \text{K}$. Было исследовано шесть монокристаллических образцов CdP_4 . Показано, что процесс термической диссоциации CdP_4 сопровождается реакциями



Константа равновесия реакции (64) в зависимости от температуры аппроксимирована уравнением

$$\lg K_p \text{ (мм.рт.ст.}^{1/2}\text{)} = -(4950 \pm 150)/T + (6,91 \pm 0,17) \quad (65)$$

из которого для $T=825^\circ \text{K}$ найдено $\Delta H_f^\circ = 22,65 \pm 0,69$ ккал/моль,

$\Delta S_f^\circ = 25,03 \pm 0,78$ кал/моль.град. Стандартная теплота образования CdP_4 из кристаллического кадмия и красного кристаллического фосфора определена комбинацией теплоты реакции (64) со стандартными

теплотами образования $\text{CaP}_2(\text{тв})$ и $\text{P}_4(\text{газ})$. Получено $\Delta H_f^\circ(\text{CaP}_4, \text{тв}, 298,15^\circ\text{К}) = -22 \pm 3$ ккал/моль. Стандартная энтропия CaP_4 оценена из значений ΔS_f° реакции (64) и стандартных энтропий $\text{CaP}_2(\text{тв})$ и $\text{P}_4(\text{газ})$. Получено $S^\circ(\text{CaP}_4, \text{тв}, 298,15^\circ\text{К}) = 27,5$ кал/моль.град.

Тензиметрическое исследование отклонения от стехиометрии в CaP_2

При изучении границы области гомогенности CaP_2 определяли Р-Т-Х координаты точек изменения фазового состояния системы при испарении образцов CaP_4 с исходной концентрацией $(4-9) \cdot 10^{-4}$ г/мл. Кривые испарения имеют по три точки излома. Первая соответствует переходу от трехфазного моновариантного равновесия $S_{\text{CaP}_2} S_{\text{CaP}_4} G$ к двухфазному дивариантному равновесию кристаллической фазы на основе CaP_2 с паром. Вторая точка излома отвечает переходу от дивариантного равновесия твердого раствора на основе CaP_2 с паром к моновариантному двухфазному равновесию $S_{\text{CaP}_2} = G$ (линия конгруэнтной сублимации стехиометрического CaP_2). Третья точка излома возникает при следующем изменении фазового состояния системы, полном испарении конденсированной фазы и переходе в однофазную область пара. Максимальное отклонение от стехиометрии в CaP_2 можно зарегистрировать, определив координаты точек полного испарения CaP_4 из двухфазных сплавов в трехмерном пространстве Р-Т-Х (см. табл. 3). Из приведенных результатов видно, что пар на линии трехфазного равновесия $S_{\text{CaP}_2} S_{\text{CaP}_4} G$, в основном, состоит из фосфора. При $805-837^\circ\text{К}$ CaP_2 растворяет до 0,7 ат. % Р.

3. Система цинк - фосфор

Р-Т-Х диаграмма состояния

На рис. 3 показана Р-Т проекция фазовой диаграммы системы $\text{Zn}-\text{P}$. Моновариантные линии нанесены по результатам измерения суммарного давления пара над образцами состава 60; 66, 67; 75;

Таблица 3

Максимальная растворимость фосфора в CaP_2 при
разных температурах

T, °K	P ₀ , мм.рт.ст.	Состав пара, ат.% P	Отклонение от сте- хиометрии в CaP_2 , ат.% P
805	51	98,1942	67,0408
824	77,5	97,9498	67,2310
837	100	97,7009	67,3608

80 и 85 ат.%P. Сублимация Zn_3P_2 изображена на рис.3 линией ABC и, как показано в работе, является моновариантным конгруэнтным процессом, которому на P-T проекции соответствует линия минимального давления. В точке B происходит фазовое превращение $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightarrow \beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ при 880°C. Трехфазное равновесие между $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$, $\alpha\text{-ZnP}_2$ и паром (линия DF) приведено по результатам измерения суммарного давления пара над ZnP_2 . На рис.3 принято, что область фазового превращения в Zn_3P_2 очерчивается поверхностью с температурным максимумом. На P-T плоскость она проектируется в виде кривой MBF. Участок трехфазной линии FE_I описывает равновесие между $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$, $\alpha\text{-ZnP}_2$ и паром. Эвтектическая точка E_I соответствует неинвариантному четырехфазному равновесию между $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$, $\alpha\text{-ZnP}_2$, жидкостью эвтектического состава и газом. В точке E_I пересекаются линии четырех трехфазных равновесий; $S_{\text{Zn}_3\text{P}_2} S_{\text{ZnP}_2}^G$, $S_{\text{Zn}_3\text{P}_2} L S_{\text{ZnP}_2}$, $S_{\text{Zn}_3\text{P}_2} L G$ и $L S_{\text{ZnP}_2}^G$. Линия равновесия $S_{\text{Zn}_3\text{P}_2} L G$ проходит через точку максимального плавления фазы на основе Zn_3P_2 (1193°C) и продолжается в область низких температур E_I-СМК. Трехфазная линия E_INHRE₂ проходит через область фазового перехода $\alpha\text{-ZnP}_2 \rightarrow \beta\text{-ZnP}_2$ (линия NR на P-T проекции), через точку N максимального плавления фазы на основе ZnP_2 (1040°C) и

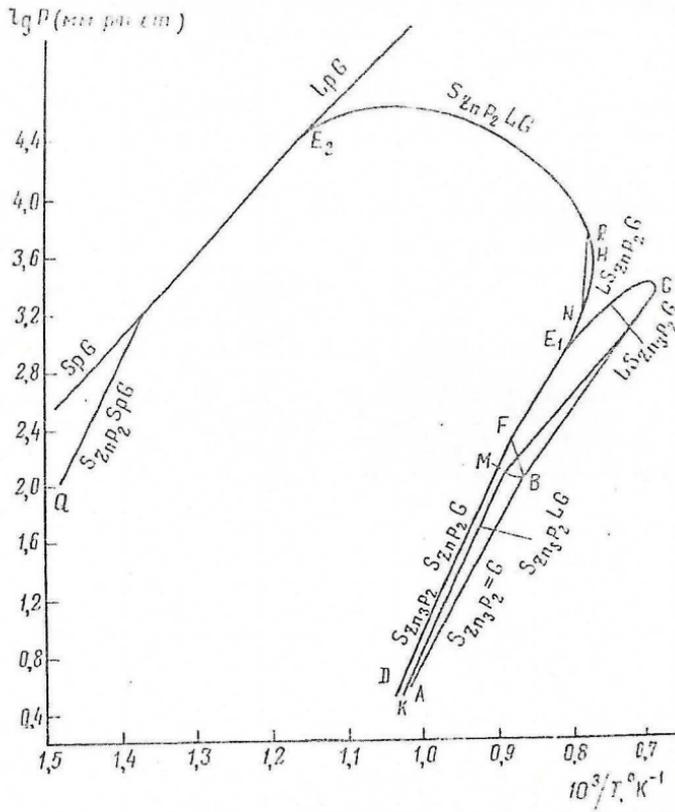


Рис.3. Схема P-T проекции фазовой диаграммы системы цинк-фосфор.

заканчивается в эвтектической точке E_2 четырехфазного равновесия между твердыми ZnP_2 , фосфором, жидкостью и паром. В точке E_2 сходятся четыре линии трехфазных равновесий: $S_{ZnP_2}^{LG}$, $LS_{P_2}^G$, $S_{ZnP_2}^{SP}^G$ и $S_{ZnP_2}^{LS}^P$. Поскольку эвтектика со стороны фосфора вырожденная, линия $LS_{P_2}^G$ вырождается в точку и на P-T проекции не видна. Линия трехфазного равновесия между твердыми ZnP_2 , фосфором и паром (QE_2 на рис.3) построена по кривым испарения отожженных образцов, содержащих 75,80 и 85 ат.% фосфора. Выше $500^\circ C$ она совпадает с кривой давления насыщенного пара красного фосфора.

Трехмерная область существования фазы на основе ZnP_2 проектируется на плоскость P-T в виде области DFE_1-HE_2-Q , занимающей большую часть P-T проекции фазовой диаграммы. Узкая область, ограниченная линией $ABCE_1-ED$, представляет собой проекцию пространственной области существования фазы на основе Zn_3P_2 .

Область гомогенности Zn_3P_2 .

При исследовании процесса испарения ZnP_2 получены кривые суммарного давления пара при исходных концентрациях ZnP_2 от 10^{-4} до 10^{-1} г/мл. Показано, что ZnP_2 испаряется инконгруэнтно, причем состав конденсированной фазы смещается в сторону цинка. Давление насыщенного пара соответствует трехфазному равновесию между кристаллическими Zn_3P_2 , ZnP_2 и паром. Растворимость цинка в ZnP_2 в пределах чувствительности методики не обнаружена.

Для исследования растворимости фосфора в Zn_3P_2 получены кривые "ненасыщенного" пара. Так условно можно назвать кривую, которая в области низких температур идет по линии трехфазного равновесия (в нашем конкретном случае $S_{Zn_3P_2}^{S_{ZnP_2}^G}$), а затем, при температуре полного испарения более летучей фазы (в рассматриваемом случае ZnP_2) переходит в область двухфазного равновесия

кристалл-пар (в данном случае $S_{Zn_3P_2}^G$). По мере дальнейшего повышения температуры кривая испарения должна проходить через область гомогенности фазы Zn_3P_2 и, дойдя до линии конгруэнтной сублимации $S_{Zn_3P_2}^G = G$, продолжаться вдоль этой линии. Изменение фазового состояния системы происходит в точке полного испарения фазы на основе ZnP_2 . Состав фазы на основе Zn_3P_2 в этой точке соответствует границе области гомогенности, или максимальной растворимости фосфора в Zn_3P_2 . Результаты расчета предельной растворимости фосфора в Zn_3P_2 приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Максимальное отклонение от стехиометрии в Zn_3P_2 (растворимость фосфора)

T, °C	:	Граница области гомогенности, ат. % Zn
785	:	59,9910
805	:	59,9880
812	:	59,9881
814	:	59,9881
820	:	59,9882

Растворимость фосфора в Zn_3P_2 , как можно видеть из табл. 4, очень мала, составляет в изученном температурном интервале всего 0,009-0,012 ат.% и имеет тенденцию к уменьшению с понижением температуры. Очевидно, что классическими методами физико-химического анализа такие узкие области гомогенности зарегистрировать невозможно.

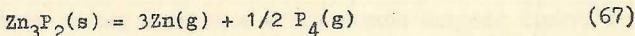
Термодинамические свойства фосфидов цинка

Термические константы фосфидов цинка исследованы методом измерения суммарного давления пара.

Zn₃P₂. Исследовали 4 монокристаллических образца Zn₃P₂. Температурный интервал измерений 620-856°С. Результаты измерения суммарного давления пара изображены ^{на рис. 3,} линией АВ и описываются уравнением

$$\lg P(\text{мм.рт.ст.}) = -9383/T + 10,16 \quad (66)$$

Показано, что сублимация Zn₃P₂ - процесс конгруэнтный, сопровождающийся реакциями



Результаты расчета K_p реакции (67) аппроксимированы уравнением

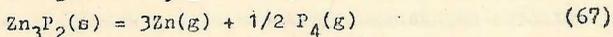
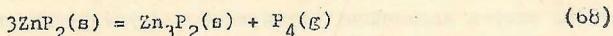
$$\lg K_p(\text{мм.рт.ст.}^{7/2}) = -(31750 \pm 580)/T + (33,81 \pm 0,57) \quad (68)$$

$$890^\circ \leq T \leq 1130^\circ \text{К}$$

Из уравнения (68) для T=1000°К вычислено ΔH_T^с = 145,3 ± 2,7 ккал/моль. Используя табулированные значения стандартных теплот образования Zn(газ), P₄(газ) и рассчитанную величину ΔH_T^с, можно вычислить стандартную теплоту образования кристаллического

Zn₃P₂ из кристаллических цинка и красного фосфора ΔH_T^с(Zn₃P₂, тв, 298,15°К) = -40,2 ± 3,0 ккал/моль. Изменение энтропии для реакции (67) ΔS_T^с = 112,6 кал/моль.град. Эта величина вместе с табличными данными для стандартной энтропии Zn(газ) и P₄(газ) приводит к K_p^с(Zn₃P₂, тв, 298,15°К) = 28,8 кал/моль.град.

Дифосфид цинка ZnP₂. Исследовали суммарное давление пара над монокристаллами ZnP₂. В работе показано, что при нагревании ZnP₂ в реакционной камере манометра Бурдона протекают реакции



Температурная зависимость константы равновесия реакции (68) получена в виде уравнения

$$\lg K_p(\text{мм. Hg}) = -10230/T + 11,27 \quad (69)$$

откуда для $T=1050^{\circ}\text{K}$ $\Delta H_{\text{f}}^{\circ} = 46,81$ ккал/моль; $\Delta S_{\text{f}}^{\circ} = 38,39$ кал/моль. град. Эти величины вместе с табличными данными для стандартных термодинамических функций $P_4(\text{газ})$ и $Zn_3P_2(\text{тв})$ позволили получить $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{ZnP}_2, \text{тв}, 298,15^{\circ}\text{K}) = -20,4 \pm 3,0$ ккал/моль., $S^{\circ}(\text{ZnP}_2, \text{тв}, 298,15^{\circ}\text{K}) = 16,4$ кал/моль.град.

В табл.5 сведены полученные в настоящей работе стандартные термодинамические константы фосфидов кадмия и цинка.

Таблица 5.

Соединение	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} 298^{\circ}$ ккал/моль	$S^{\circ} 298^{\circ}$ кал/моль.град
Cd_3P_2	- 24,1 \pm 3,0	36,5
CdP_2	- 13,5 \pm 2,0	19,3
CdP_4	- 22,0 \pm 3,0	27,5
Zn_3P_2	- 40,2 \pm 3,0	28,8
ZnP_2	- 20,4 \pm 3,0	16,4

ВЫВОДЫ

I. Разработан новый метод исследования многокомпонентных равновесий, основанный на экспериментальном измерении суммарного давления пара. Сущность метода состоит в составлении и решении с помощью ЭМ систем нелинейных алгебраических уравнений, корнями которых являются парциальные давления пара и константы равновесия химических реакций. Сформулированы и доказана теорема о существовании и единственности решения задачи о химическом равновесии. Указана процедура расчета погрешностей в определении найденных величин и доверительных интервалов термохимических констант.

Созданный метод позволяет исследовать равновесия с принципи-

ально неограниченным числом компонентов в широких интервалах температуры и давления.

2. Разработаны методы синтеза в кристаллическом и стеклообразном состояниях, очистки, анализа и выращивания монокристаллов халькогенидов бора B_2S_3 , B_2Se_3 , BS_2 .

Методами изучения суммарного давления пара и спектров поглощения паров исследованы гомогенные равновесия между халькогенидами бора. Показано, что дисульфид бора при $550-1100^\circ C$ образует газообразные полимеры $(BS_2)_n$, где $n=1, 2$ и 4 . С помощью метода исследования многокомпонентных равновесий определены константы равновесия и термодинамические параметры реакций полимеризации BS_2 .

Изучены процессы термической диссоциации газообразных молекул B_2X_3 ($X = S, Se$). При температурах $400-1000^\circ C$ полимеризации B_2X_3 в парах не обнаружено. Определены термохимические константы реакций диссоциации B_2X_3 .

3. Разработаны методы получения пленок и поликристаллических образцов фосфида бора BP высокой чистоты.

Исследовано гетерогенное равновесие между кристаллическим BP и газообразной серой в температурном интервале $200-1000^\circ C$. Показано, что выше $510^\circ C$ газовая фаза состоит из сульфидов бора B_2S_3 , BS , $(BS_2)_n$ ($n=1, 2, 4$), молекул P_2 и P_4 . Методом исследования многокомпонентных равновесий определены термодинамические параметры независимых реакций между одним твердым (BP) и семью газообразными компонентами при $510-1000^\circ C$.

Исследовано гетерогенное равновесие в системе BP - селен при $600-1100^\circ C$. Показано, что выше $950^\circ C$ в равновесии участвуют один кристаллический (BP) и пять газообразных компонентов (B_2Se_3 , BSe , BSe_2 , P_2 и P_4). Рассчитаны константы равновесия и термодинамической функции всех независимых реакций.

Разработанный метод исследования многокомпонентных равновесий

позволил определить термохимические константы халькогенидов бора двумя независимыми путями: из исследований гомогенных реакций в парах и гетерогенных реакций в системах ВР - халькоген. Полученные результаты совпадают в пределах соответствующих интервалов достоверности.

4. Исследованы процессы переноса фосфида бора халькогенами методом химических транспортных реакций в замкнутом пространстве. На основании изучения равновесия в соответствующих гетерогенных системах рассчитаны скорости переноса ВР серой и селеном в широких интервалах температуры (до 1200°C) и давления (до 2 атм). Сопоставление результатов кинетических расчетов в рамках квазиравновесной диффузионной теории с экспериментом по транспорту ВР создало предпосылки для определения оптимальных технологических параметров роста кристаллов.

Методом химических транспортных реакций выращены монокристаллы ВР и измерены их некоторые физические свойства.

5. Разработан метод очистки и выращивания монокристаллов иодида индия InI .

Методами тензиметрии, высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния и поглощения паров исследованы гомогенные равновесия в газовой фазе между иодидами индия. Методами исследования многокомпонентных равновесий и статистической термодинамики определены стандартные термодинамические функции газообразных молекул InI , InI_2 и InI_3 .

6. Разработаны методы синтеза, очистки и выращивания монокристаллов селенидов индия InSe , In_2Se_3 и селеноиодида индия InSeI .

Исследовано гетерогенное равновесие в системе In_2Se_3 (крист.) - иод (газ) в температурном интервале 200-950°C. Показано, что в равновесии участвуют один твердый (In_2Se_3) и II газообразных ком-

понентов: $\ln I_m$ ($m = 1, 2, 3$), I_2 , I , Se_n ($n = 2, 3, 5, 6, 7, 8$). Методом исследования многокомпонентных равновесий определены термодинамические константы независимых реакций.

7. Проанализирован процесс кристаллизации In_2Se_3 методом химических транспортных реакций в замкнутом пространстве с переносчиком-иодом. Рассчитана скорость переноса In_2Se_3 в рамках квазиравновесной теории с учетом диффузионной и конвективной составляющих массообмена. Теоретически предсказана и экспериментально подтверждена температурная инверсия транспорта In_2Se_3 иодом.

8. Проведен анализ областей существования кристаллических фаз в пространстве P-T-X, показавший, что тензиметрическая регистрация изменения фазового состояния системы является высокочувствительным прямым методом исследования отклонения от стехиометрии в кристаллах.

Исследована P-T-X диаграмма и процесс испарения In_2Se_3 . Определены состав пара в трехфазном равновесии кристалл-жидкость-пар и границы области гомогенности In_2Se_3 . Показано, что растворимость селена в In_2Se_3 при 375-640°C составляет 0,0I-0,II ат.%, а максимальная температура плавления приходится на состав 59,98 ат.% Se.

Определены стандартные термодинамические функции селенидов индия.

9. Построены P-T-X фазовые диаграммы систем цинк-фосфор и кадмий-фосфор. Определено максимальное отклонение от стехиометрии в фосфидах цинка и кадмия.

Определены стандартные термодинамические функции Zn_3P_2 , ZnP_2 , Cd_3P_2 , CdP_2 , CdP_4 .

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Гринберг Я.Х., Медведева Э.С., Жуков Э.Г. Исследование переноса ВР в процессе транспортной реакции. Ж.неорган.материалы, 1965, т.1, 88.

2. Гринберг Я.Х., Медведева Э.С., Климова Л.А., Получение монокристаллов ВР. Ж.неорган.материалы, 1965, т.1, 478.

3. Гринберг Я.Х., Медведева Э.С., Елисеев А.А., Жуков Э.Г., Получение монокристаллов ВР из газовой фазы. Докл. АН СССР, 1965, т.160,337.

4. Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г., Медведева Э.С., Лужная Н.П. Кинетика взаимодействия бора с фосфором. Ж.Неорган.материалы, 1965, т.1, 1484.

5. Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г. Измерение удельной поверхности аморфного бора. Ж.Неорган.материалы, 1965, т.1, 1845.

6. Гальченко Г.Л., Тимофеев Б.И., Редакян Д.А., Гринберг Я.Х., Медведева Э.С. Теплота реакции ВР с хлором. Ж.Неорган.материалы, 1966, т.2, 1410.

7. Гринберг Я.Х., Лужная Н.П., Медведева Э.С. Исследование равновесия в системе ВР-иод. Ж.Неорган.материалы, 1966, т.2, 2130.

8. Medvedeva Z.S., Greenberg J.H., Zukov E.G., Luzhnaja N.P. Die Anwendung der Methode der chemischen Transportreaktionen zur Züchtung von Borphosphid-Einkristallen. Kristall und Technik, 1967, b.2, 523.

9. Luzhnaja N.P., Medvedeva Z.S., Greenberg J.H., Zhukov E.G. Symposium "Kristallisation durch chemische Transportreaktionen". Berlin, 1967.

10. Гринберг Я.Х. Кинетика транспортной реакции ВР с иодом. Ж.неорган.материалы, 1967, т.3, 797.

11. Медведева Э.С., Борякова В.А., Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г. Диаграмма состояния системы BS_2 -сера. Ж.неорган.химии, 1968, т.13, 1440.

12. Medvedeva Z.S., Greenberg J.H., Zhukov E.G. Chemical Transport Reactions of Boron Monophosphide and Sulfur. Kristall und Technik, 1969, b.4, 487.

13. Борякова В.А., Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г., Коряжкин В.А., Медведева Э.С. Диаграмма состояния системы B_2Se_3-Se . Ж.Неорганич. материалы, 1969, т.5, 477.

14. Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г., Коряжкин В.А., Медведева Э.С. Гетерогенное равновесие в системе ВР-сера. Ж.неорганич.химии, 1969, т.14, 2583.

15. Жуков Э.Г., Гринберг Я.Х. Получение монокристаллов B_2S_3 . Ж.неорганич.материалы, 1969, т.5, 1646.

16. Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г., Коряжкин В.А. Термическая диссоциация B_2S_3 . Докл.АН СССР, 1969, т.184, 847.

17. Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г., Коряжкин В.А. Термическая диссоциация B_2Se_3 . Ж.физ.химии, 1970, т. 44, 2050.

18. Соболев В.В., Медведева Э.С., Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г., Нагорный В.Г., Хвостанцев Л.А. Спектр отражения ВР в области вакуумного ультрафиолета. Физ.техн.пслупроводников. 1970, т.4, 1792.

19. Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г., Коряжкин В.А., Термодинамика испарения BS_2 . Докл. АН СССР, 1970, т.190, 589.

20. Свергун В.И., Гринберг Я.Х., Кузнец В.М., Бабушкина Т.А. Константы квадрупольной связи V^{11} и In^{115} в соединениях $A_2^{III}B_3^{VI}$. Изв. АН СССР, сер.химич. 1970, № 6, 1448.

21. Гринберг Я.Х., Лужная Н.П., Медведева Э.С. Химические транспортные реакции ВР с иодом. В сб. "Химия фосфидов с полупроводниковыми свойствами", Новосибирск, Изд-во "Наука", 1970, стр.11.

22. Гринберг Я.Х., Жуков Э.Г., Медведева Э.С. Химические транспортные реакции ВР с серой. В сб. "Процессы роста кристаллов и пленок полупроводников", Ред.Л.Н.Александров, Ф.А.Кузнецов, Новосибирск, Изд-во "Наука", 1970, стр.316.

23. Medvedeva Z.S., Greenberg J.H., Zhukov E.G. Chemical Transport Reactions of BP and Sulfur. Conference on Crystal Growth and Epitaxy from the Vapour Phase. Zürich, 1970, p.21.
24. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф. Исследования испарения InSe . Ж.неорган.материалы, 1971, т.7, 769.
25. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф. Исследование испарения и термической устойчивости InI . Ж.неорган.материалы, 1972, т.8, 67.
26. Гальченко Г.Л., Тимофеев Б.И., Гринберг Я.Х. Теплота образования BP. Ж.неорган.материалы, 1972, т.8,634.
27. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф. Термодинамические свойства In_2Se . Ж.Неорган.материалы, 1972, т.8,1206.
28. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков В.Ф., Медведева З.С. P-T-X диаграмма состояния и термодинамические свойства In_2Se_3 . Ж.Неорган.материалы, 1972, т. 8, 2099.
29. Greenberg J.H., Borjakova V.A., Shevelkov V.F. Thermodynamic Properties of In_2Se . J.Chem.Thermodynam.,1973,v.5,233.
30. Демиденко А.Ф., Гринберг Я.Х., Кощенко В.И. Теплоемкость, энтропия и энтальпия BP. Ж.физ.химии, 1973, т.47, 2155.
31. Greenberg J.H., Lazarev V.B., Kozlov S.E., Shevchenko V.J. The sublimation thermodynamics of Zn_3P_2 . J.Chem.Thermodynam., 1974, v.6, 1005.
32. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Kozlov S.E., Marenkin S.F., Shevchenko V.J. Large single crystals of Cd_3P_2 . J.Crystal Growth, 1974, v.23/3, 237.
33. Гринберг Я.Х., Расчет сложных равновесий по результатам тензаметрических исследований. Докл. АН СССР, 1975, т.221, 117.
34. Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Эпштейн С.И. О расчете многокомпонентных равновесий. Докл. АН СССР, 1975, т.224,1345.
35. Гринберг Я.Х., Иллель Р., Борякова В.А., Шевельков В.Ф.,

Химические транспортные реакции In_2Se_3 с иодом. Ж.Неорган.материалы, 1975, т. II, 1945.

36. Демиденко А.Ф., Коценко В.И., Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Гастев С.В., Термодинамические и оптические свойства In_2Se_3 . Ж.неорган.материалы, 1975, т. II, 2141.

37. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Гринберг Я.Х., Горго-раки В.И. Масс-спектрометрическое исследование испарения ВР. Ж.физ.химии, 1975, т.49, 3125.

38. Демиденко А.Ф., Коценко В.И., Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Гастев С.В. Оптические свойства, теплоемкости и термодинамические функции In_2Se_3 . Труды Всесоюзного совещания по химии твердого тела, ч. IV, Свердловск, 1975, стр.127.

39. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Shevchenko V.J. Calculations of Multicomponent Equilibria from Total Vapour Pressure Measurements. IV Conference Internationale de Thermodynamique Chimique, 1975, v.3, 64.

40. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Shevchenko V.J., Marenkin S.F., Kozlov S.E. Sublimation thermodynamics of Cd_3P_2 . J.Chem.Thermodynam., 1976, v.8, 61.

41. Greenberg J.H., Borjakova V.A., Shevelkov V.F., Hillel R., Bouix J. Mecanisme du Transport Chimique du Seleniure d'Indium par L'iode. J.Inorg.Nucl.Chem., 1976, v.38, 383.

42. Гринберг Я.Х., Борякова В.А., Шевельков. Термодинамические свойства иодидов индия. Ж.неорган.материалы, 1976, т.12, 402.

43. Чистов С.Ф., Борякова В.А., Гринберг Я.Х. Дилатометрическое исследование полиморфизма In_2Se_3 . Ж.неорган.материалы, 1974, т.10, 1531.

44. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Козлов С.Е., Гринберг Я.Х., В сб. "Получение, свойства и применение фосфидов", Киев, "Наукова думка", 1977, стр.27.

45. Nechaev V.V., Greenberg J.H., Lazarev V.B. Multireaction chemical transport of solids. *J.Cryst.Growth*, 1977, v.38, 129.

46. Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Исследование многокомпонентных равновесий методом измерения суммарного давления пара, *Ж.Физ.химии*, 1978, т.52, 551,

47. Lazarev V.B., Greenberg J.H., Popovkin B.A. Investigation of deviations from stoichiometry by means of tensimetric measurements. In "Current Topics in Materials Science", v.1, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1978.

48. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф., Магомедгаджиев Г.Г., Горгоракис В.И. Исследование процесса сублимации ZnP_2 . *Ж.неорган.материалы*, 1978, т.14, 1966.

49. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф., Магомедгаджиев Г.Г., Самиев С.Х., Тензиметрическое исследование отклонения от стехиометрии в Zn_3P_2 . *Ж.неорган.материалы*, 1978, т.14, 1967

50. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. Из-во "Наука", М., 1978 г.

88888

Подписано к печати 28 мая 1979 года, Т-10906.

Зак. 240, тир. 150, отпечатано на ротационте

Москва 119048, НИИРП, ОПВ НИР, ул. Ефремова д.7.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. КУРНАКОВА

_____ На правах рукописи

ГРИНБЕРГ
Яков Хаскелевич

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
РАВНОВЕСИЙ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

(02.00.04 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1979 г.