

Академия наук СССР
Ордена Ленина институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи
«Для служебного пользования»
Экз. №

000081

САМИЕВ САИДМУРОД ХАЙДАРОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФИДОВ
КАДМИЯ И ЦИНКА**

(02.00.04 — физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1979

Работа выполнена в ордена Ленина институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Я. Х. Гринберг**; кандидат химических наук **С. Ф. Маренкин**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Ю. Д. Третьяков**; кандидат химических наук, старший научный сотрудник **В. А. Крнев**.

Ведущее предприятие — Московский институт стали и сплавов.

Защита состоится «27» марта 1980 г. на заседании Специализированного совета К 002.37.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР (117071, Москва, Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря Специализированного совета.

Автореферат разослан 22 февраля 1980 г.

Ученый секретарь Специализированного совета, кандидат химических наук

В. П. ДАНИЛОВ



Актуальность работы. Развитие материаловедения полупроводников группы $A^{III}B^V$ связано с детальным исследованием их физико-химических свойств. Особенно важно для разработки методов синтеза, выращивания монокристаллов этих соединений изучение фазовых равновесий и процессов сублимации, так как соединения $A^{III}B^V$ при нагревании существенно диссоциируют.

Данная работа посвящена исследованию физико-химических свойств соединений, образующихся в системах $Cd - P$ и $Zn - P$ (Cd_3P_2 , Zn_3P_2 , CdP_2 , ZnP_2 , CdP_4). Практически важные свойства этих соединений - оптические, фотоэлектрические, анизотропия термоэлектрических свойств, возможность использования их как диффузантов для легирования полупроводников $A^{III}B^V$ - являются причиной интенсивного их исследования. Однако большинство работ относится к области физических исследований, тогда как многие важные физико-химические свойства этих соединений остаются неизученными, что препятствует успешному освоению технологии этих полупроводниковых соединений.

Целью работы явилось изучение P-T-X фазовых диаграмм систем кадмий-фосфор и цинк-фосфор, которое способствует установлению коррелятивной связи "технологические параметры-состав-реальная структура-свойства", определяющей способы получения материала и эффективные методы операционного контроля.

Постановка исследований. Измерение давления пара в системах $Cd - P$ и $Zn - P$ статическим компенсационным методом с помощью манометра Бурдона. Исследование составе пара при

диссоциации CdP_4 , CdP_2 и ZnP_2 . Обработка экспериментальных данных методами математической статистики для получения термодинамических характеристик процессов сублимации. Выращивание крупных и совершенных монокристаллов CdP_4 и исследование их электрических свойств.

Научная новизна. Исследованы Р-Т-Х фазовые диаграммы систем кадмий-фосфор и цинк-фосфор. Тензиметрическим методом определены границы области гомогенности дифосфида кадмия. Рассчитаны стандартные термодинамические константы CdP_2 и CdP_4 . Проведены тензиметрические исследования отклонения от стехиометрии в Zn_3P_2 . Разработана технология синтеза и выращивания монокристаллов CdP_4 из газовой фазы. Измерены электрические свойства монокристаллических образцов CdP_4 в интервале 77-300 К.

Практическая ценность работы. Результаты проведенных исследований служат основой для выращивания тетрафосфида кадмия из газовой фазы. Полученные термодинамические константы фосфидов кадмия являются справочными данными. Фосфиды кадмия и цинка были использованы в качестве источников цинка и кадмия в лигатуре для получения эпитаксиальных слоев твердых растворов соединений типа $A^{III}B^V$. Физико-химические исследования показали перспективность использования этих материалов для указанной цели (повышение однородности легирования слоев и получение заданной концентрации носителей тока). Применение этих материалов в технологии полупроводниковых фосфидов $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе позволит в дальнейшем улучшить качество выпускаемых кристаллов р-типа проводимости.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на

научной конференции ИОНХ им.Н.С.Курнакова АН СССР в 1978 г., IУ Всесоюзном координационном совещании по полупроводниковым соединениям А^{ПВУ}, Ужгород, 1978 г.; Всесоюзном семинаре "Химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов", Киев, 1979 г.; на семинарах лаборатории химической термодинамики ИОНХ АН СССР.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 112 страницах, содержит 46 рисунков и 20 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 115 советских и иностранных наименований.

Глава I является обзором литературы по физико-химическим и физическим свойствам фосфидов кадмия и цинка. Проведен анализ имеющихся в литературе сведений о диаграммах состояния систем кадмий-фосфор и цинк-фосфор. Систематизированы и критически проанализированы методы синтеза и выращивания монокристаллов Zn_3P_2 , Cd_3P_2 , ZnP_2 , CdP_2 и CdP_4 . Рассмотрены и обсуждены методы измерения давления и состава пара, а также методы определения состава конденсированных фаз (отклонение от стехиометрии) и построения Р-Т-Х диаграмм состояния систем.

Анализ литературных данных позволил сформулировать основные задачи работы: исследовать Р-Т-Х фазовую диаграмму системы кадмий-фосфор и рассчитать термодинамические константы фосфидов кадмия; исследовать Р-Т-Х фазовую диаграмму системы цинк-фосфор; измерить температурные зависимости общего давления пара над тетрафосфидом кадмия; определить состав пара

и схему диссоциации тетрафосфида кадмия; разработать технологию получения крупных совершенных монокристаллов CdP_4 с воспроизводимыми свойствами; изучить влияние технологических условий на морфологию роста кристаллов CdP_4 ; исследовать электрические свойства монокристаллов CdP_4 с целью определения совершенства структуры и чистоты полученных монокристаллов.

Глава II. Методы экспериментальной работы. В данной главе приведено описание используемых в работе методик: синтеза, идентификации образцов, изучения давления и состава пара. В качестве основного метода для построения Р-Т проекций Р-Т-Х диаграмм состояния в системах $Cd-P$ и $Zn-P$ был выбран статический компенсационный метод с использованием кварцевого манометра Бурдона. Синтез соединений и составов, необходимых для исследования Р-Т-Х диаграмм состояния в системах $Cd-P$ и $Zn-P$, был проведен из Zn марки "осч", Cd марки КД-00 и фосфора марки В-5. Цинк и кадмий подвергались дополнительной очистке сублимацией в вакууме и направленной зонной перекристаллизацией. Содержание примесей в цинке и кадмии, определенное спектральным анализом, составляло менее $1 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Для получения образцов Zn_3P_2 и ZnP_2 был выбран стехиометрический вариант метода прямого синтеза в запаянных кварцевых ампулах при температурах на $10-15^\circ$ выше температур плавления этих соединений. При синтезе Cd_3P_2 и CdP_2 использовались следующие температурные режимы: нагревание компонентов при $460^\circ C$ в течение 5 часов, затем плавное нагревание в течение 1,5 часа до $740^\circ C$ и выдержка

при этой температуре 5 часов; затем печь выключали и ампула остывала вместе с пью. Синтез CdP_4 проводили в двухзонной печи. Навески элементов в стехиометрическом соотношении помещали в кварцевую лодочку, которую вставляли в кварцевую ампулу диаметром 24 и длиной 220 мм. Ампулу откачивали, отпавляли и помещали в двухзонную горизонтальную печь. Синтез осуществляли в три этапа: вначале создавали изотермические условия по всей длине ампулы и температуру обоих концов ампулы поддерживали в течение 6 часов равной $480^{\circ}C$, затем температуру конца, где находилась лодочка, поднимали до $700^{\circ}C$. При таком распределении температуры ампула находилась 5 часов, после чего температуру холодного конца ампулы повышали до $512^{\circ}C$ и выдерживали 48 часов. После этого печь выключали и оставляли остывать вместе с ампулой. Данные ДТА, РФА и химического анализа синтезированных образцов показали, что синтезированные Zn_3P_2 , ZnP_2 , Cd_3P_2 , CdP_2 и CdP_4 были однофазными. Измерение давления пара было проведено статическим методом с использованием кварцевого манометра Бурдона ложечного типа. Расположение манометра вертикальное. Давление компенсирующего газа (аргон) при P 40 мм рт.ст. отсчитывали параллельно по двум манометрам, стандартному ртутному - марки МБН и U -образному масляному. Чувствительность обоих манометров была не хуже 0,1 мм рт.ст. и примерно соответствовала чувствительности манометра Бурдона. Температуру измеряли в разных частях реакционного пространства проградуированными платина-платинородиевыми термомпарами с помощью цифрового вольтметра Ш-1513 с точностью не хуже $1^{\circ}C$. Печь, в которую помещали манометр Бурдона, имела

достаточно большую изотермическую площадку во всем исследованном интервале температур. Градиент температуры в измерительной зоне не превышал 2°C .

Глава III посвящена построению P-T проекции фазовой диаграммы системы кадмий-фосфор в области концентраций 66,7-100 ат.-% фосфора и определению термодинамических констант CdP_2 и CdP_4 . Для построения P-T проекции фазовой диаграммы было измерено суммарное давление пара над образцами состава 66,7; 75; 80; 81 и 85 ат.-% фосфора. Для приведения двухфазных образцов в состояние равновесия их отжигали в течение 15-36 суток при 400°C в изотермических условиях. P-T проекция диаграммы состояния системы кадмий-фосфор в области концентраций 66,7-100 ат.-% P схематически изображена на рис. I. Фазы вступающие в трехфазные равновесия, обозначены: S_i - кристаллическая фаза, L - жидкость, G - газ. Линии трехфазных равновесий с участием только конденсированных фаз на P-T проекции представляют собой практически вертикальные кривые и на рис. I не изображены.

Линия RE двухфазного равновесия между кристаллическим красным фосфором и его насыщенным паром построена на рис. I по данным /I/. На P-T проекции нанесены следующие моновариантные линии. Кривая QE трехфазного равновесия между кристаллическим CdP_4 , фосфором и газом ($S_{\text{CdP}_4} S_P G$) представляет собой моновариантную кривую нагревания образцов состава 81 и 85 ат.-% P. Выше 500°C она практически совпадает с кривой RE давления насыщенного пара красного фосфора. Точка E - вырожденная эвтектика, соответствует неинвариантно-

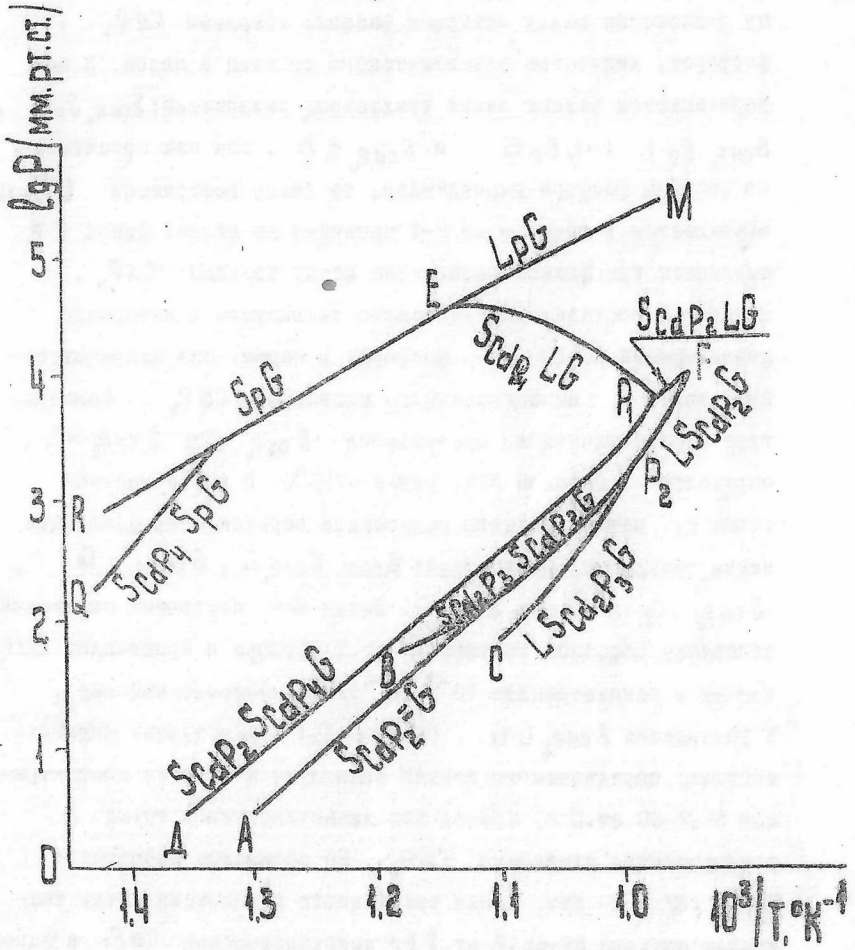


Рис. I. Схема P-T проекции фазовой диаграммы кадмий-фосфор.

му равновесию между четырьмя фазами: твердыми CdP_4 , фосфором, жидкостью эвтектического состава и паром. В ней пересекаются четыре линии трехфазных равновесий: $S_{CdP_4} S_P G$, $S_{CdP_4} S_P L$, $L S_P G$ и $S_{CdP_4} L G$. Так как эвтектика со стороны фосфора вырожденная, то линия равновесия $L S_P G$ вырождается в точку и на P-T проекции не видна. Линия $E P_1$ описывает трехфазное равновесие между твердым CdP_4 , жидкостью состава, определяемого ликвидусом в интервале концентраций 80-100 ат.% фосфора, и паром. Она заканчивается в точке P_1 инконгруэнтного плавления CdP_4 . Температура перитектического превращения $S_{CdP_4} \rightleftharpoons S_{CdP_2} + L$, определенная методом ДТА, равна $\sim 755^\circ C$. В неинвариантной точке P_1 четырехфазного равновесия пересекаются следующие линии трехфазных равновесий: $S_{CdP_2} S_{CdP_4} L$, $S_{CdP_4} L G$, $S_{CdP_2} L G$ и $S_{CdP_2} S_{CdP_4} G$. Линия ΦP_1 построена по кривым испарения образцов состава 75 ат.% фосфора и кристаллов CdP_4 , взятых в концентрациях 10^{-3} - 10^{-4} г/мл (ненасыщенный пар). В равновесии $S_{CdP_2} L G$ (кривая $P_1 F$) вступает жидкость состава, определяемого линией ликвидуса в области концентраций 66,7-80 ат.% P. Кривая эта заканчивается в точке F конгруэнтного плавления CdP_2 . Ее примерные координаты $782^\circ C$ /2/ и 20 атм. Линия трехфазного равновесия между жидкостью состава 60-66,7 ат.% P/ кристаллическим CdP_2 и паром ($F P_2$) заканчивается в неинвариантной точке P_2 инконгруэнтного плавления Cd_2P_3 . В ней пересекаются линии четырех трехфазных равновесий: $L S_{CdP_2} G$, $S_{Cd_2P_3} S_{CdP_2} L$, $S_{Cd_2P_3} S_{CdP_2} G$ и $L Cd_2P_3 G$. Моноинвариантная линия

$S_{CdP_2} = G$ описывает процесс конгруэнтной сублимации кристаллического CdP_2 . Двухфазное поле, ограниченное моновариантными кривыми $\Delta P_2 F P_1 \Phi$, представляет собой область существования фазы на основе CdP_2 . Основную часть P-T проекции занимает область существования фазы на основе CdP_4 ($\Phi P_1 E G$). Давление пара над кристаллическим CdP_2 было измерено в температурном интервале 515-727°C; исходным веществом были монокристаллы CdP_2 , полученные из газовой фазы. Суммарное давление насыщенного пара над кристаллическим CdP_2 в исследованном температурном интервале представлено на рис.1 (линия $S_{CdP_2} = G$), а в увеличенном масштабе на рис.2 линией AA. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов дала температурную зависимость давления насыщенного пара в виде уравнения

$$\lg P \text{ (мм рт.ст)} = - 7610/T + 10,475.$$

Чтобы найти термодинамические константы CdP_2 из результатов измерения суммарного давления пара, необходимо знать, какие химические процессы протекают при сублимации этого соединения. С этой целью были получены и проанализированы кривые давления пара при исходных концентрациях CdP_2 $4,95 \cdot 10^{-4}$ и $6,44 \cdot 10^{-4}$ г/мл. На этих кривых была отмечена единственная точка излома, при 670°C на первой и при 695°C на второй, отвечающая изменению фазового состояния системы. Выше этих температур система переходит из двухфазного состояния $S_{CdP_2} G$ в однофазное - происходит полное испарение кристаллического CdP_2 . Кривая двухфазного равновесия между кристаллическим CdP_2 и паром воспроизводилась во всем изученном интервале концентраций CdP_2 ($5 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$ г/мл) и не

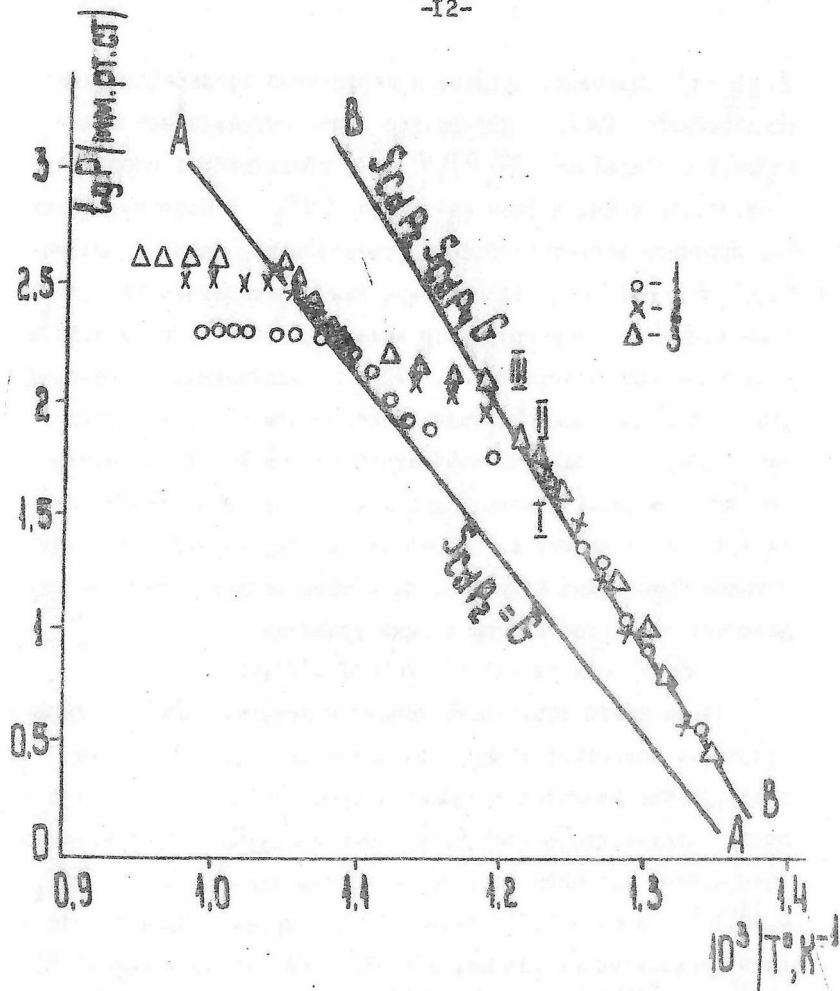


Рис. 2 Часть P-T проекции фазовой диаграммы кадмий-фосфор.

пересекалась с линиями трехфазных равновесий при изучении "ненасыщенного" пара /3/. Поэтому равновесие $S \text{ CdP}_2 \text{ G}$ является моновариантным и, следовательно, сублимация CdP_2 (тв.) - процесса конгруэнтный.

Анализ кривых давления пара выше температур полного испарения CdP_2 показал, что в газовой фазе содержится три компонента - Cd , P_4 и P_2 . Таким образом, сублимация сопровождается реакциями:



Температурная зависимость константы равновесия реакции (2) в аналитическом виде описывается уравнением:

$$\lg K_p \text{ (мм рт.ст.)}^{\frac{3}{2}} = - (11420 \pm 130)(T + (15,00 \pm 0,14)) \quad (4)$$

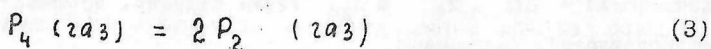
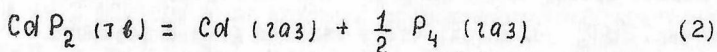
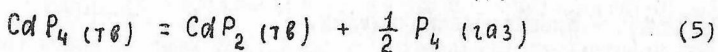
$$788^\circ \leq T \leq 1000 \text{ K}$$

Из уравнения (4) для средней температуры сублимации $T=900 \text{ K}$ получено $\Delta H_f^\circ = 52,3 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_f^\circ = 48,9 \pm 0,6 \text{ кал/моль.град.}$

Теплота образования CdP_2 из твердого кадмия и красного кристаллического фосфора $\Delta H_f^\circ (\text{CdP}_2, \text{тв.}, 298,15 \text{ K}) = -13,5 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}$ и стандартная энтропия $S^\circ (\text{CdP}_2, \text{тв.}, 298,15 \text{ K}) = 19,3 \text{ кал/моль.град.}$

Для определения того, какие химические процессы происходят при нагревании CdP_4 , были исследованы кривые "ненасыщенного" пара /3/ с исходными концентрациями $\text{CdP}_4 \cdot 4,7 \cdot 10^{-4}$,

$7,1 \cdot 10^{-4}$ и $9 \cdot 10^{-4}$ г/мл (рис.2). Было показано, что при нагревании CdP_4 в реакционной камере манометра Бурдона образуется CdP_2 , и поэтому процесс термической диссоциации CdP_4 должен быть представлен реакциями:



Константа равновесия реакции (5), рассчитанная в температурном интервале 740-910 К, может быть аппроксимирована уравнением:

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

из которого для $T = 850$ К, $\Delta H_T^\circ = 22,65 \pm 0,69$ ккал/моль,

$$\Delta S_T = 25,03 \pm 0,78 \text{ кал/моль.град.}$$

Получены величины $\Delta H_f^\circ (CdP_4, \text{тв.}, 298,15 \text{ К}) =$
 $= -22 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ и $S^\circ (CdP_4, \text{тв.}, 298,15 \text{ К}) =$
 $= 27,5 \text{ кал/моль.град.}$

Тензиметрическое исследование отклонения от стехиометрии в CdP_2

Для определения границы области гомогенности CdP_2 был использован метод, изложенный в работе /3/ и заключающийся в определении Р-Т-Х координат точек изменения фазового состояния системы. Исследовали "ненасыщенный" пар над образцами CdP_4 с исходной концентрацией $(4-9)10^{-4}$ г/мл. Из рис.2 видно, что кривые I-3 имеют три точки излома. Первая соответст-

вует переходу от трехфазного моновариантного равновесия $S \text{CdP}_2 \text{ } S \text{CdP}_4 \text{ } \text{Cd}$ к двухфазному дивариантному равновесию кристаллической фазы на основе CdP_2 с паром (точки I, II, III). Вторая точка излома отвечает переходу от дивариантного равновесия твердого раствора на основе CdP_2 с паром к моновариантному двухфазному равновесию $S \text{CdP}_2 = \text{Cd}$ (линия конгруэнтной сублимации стехиометрического CdP_2). Третья точка излома возникает при следующем изменении фазового состояния системы, полном испарении конденсированной фазы и переходе в однофазную область пара. В соответствии с /3/ максимальное отклонение от стехиометрии в CdP_2 можно зарегистрировать, определив координаты точек I, II и III в трехмерном пространстве P-T-X. Составы твердой фазы в точках I, II и III, как видно из рис. 2, определяются максимальной растворимостью фосфора в CdP_2 при температурах T_I , T_{II} и T_{III} . Их находили из исходных навесок CdP_4 и количества испарившихся кадмия и фосфора, рассчитанных из парциальных давлений Cd (газ), P_4 (газ) и P_2 (газ) в точках I, II и III. Парциальные давления определяли из измеренного суммарного давления пара P_I , P_{II} и P_{III} и констант равновесия реакций (2,3).

В таблице I приведены координаты точек I, II и III в пространстве P-T-X.

Из приведенных результатов видно, что пар на линии трехфазного равновесия $S \text{CdP}_3 \text{ } S \text{CdP}_4 \text{ } \text{Cd}$, в основном, состоит из фосфора; при 805-837 К дифосфид кадмия растворяет до 0,7 ат. % фосфора.

Таблица I

Максимальная растворимость фосфора в CdP_2 при разных температурах

Точка на рис. 2	$T^{\circ}K$	P, мм рт.ст.	Состав пара, ат.% P	Отклонение от стехиометрии в CdP_2 , ат.% P
I	805	51	98,1942	67,0408
II	824	77,5	97,9498	67,2310
III	837	100	97,7009	67,3608

Глава IV. В четвертой главе исследована P-T-X диаграмма системы цинк-фосфор.

На рис. 3 показаны проекции P-T-X фазовой диаграммы системы цинк-фосфор, на T-X проекции /4/ схематически, в увеличенном масштабе показаны области гомогенности обоих соединений и трехфазные области фазовых переходов в твердом состоянии. Линия ABC конгруэнтной сублимации $S_{Zn_3P_2} = C_0$ приведена по данным работы /5/. Точка B соответствует температуре фазового превращения $\alpha - Zn_3P_2 \rightarrow \beta - Zn_3P_2$, которая, по данным /4/, равна $880^{\circ}C$. Экстраполяция данных /5/ к точке C конгруэнтного плавления $\beta - Zn_3P_2$ ($1193^{\circ}C$), по данным /4/, с учетом теплоты фазового перехода показывает, что Zn_3P_2 должен плавиться под давлением не более 7-8 ати.

Участок трехфазной линии FE, описывает равновесие между высокотемпературным $\beta - Zn_3P_2$, низкотемпературным $\alpha - Zn_3P_2$ и газом. Эвтектическая точка E; соответствует non-

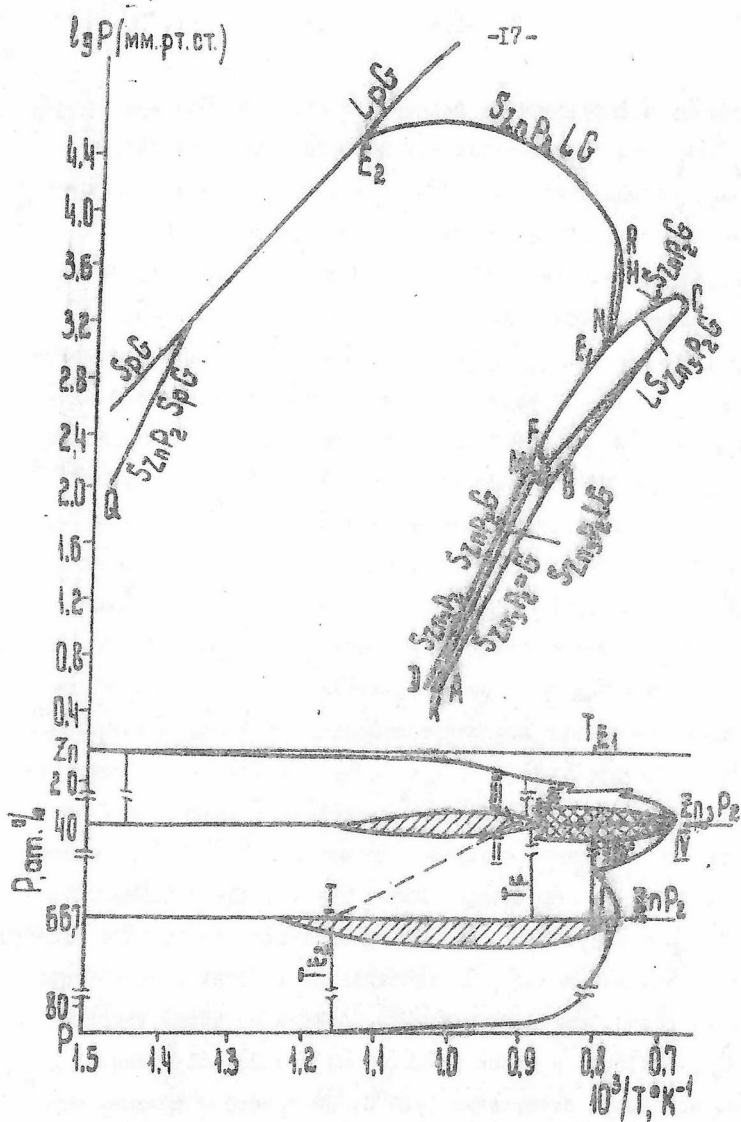


Рис.3 Схема P-T-X фазовой диаграммы системы цинк-фосфор.

вариантному четырехфазному равновесию между твердыми $\beta - Zn_3P_2$ и $\alpha - ZnP_2$, жидкостью эвтектического состава и газом. Ее примерные координаты: $T = 980^\circ C$, $P = 1$ атм (получено экстраполяцией линии трехфазного равновесия $S_{Zn_3P_2} S_{ZnP_2} G_e$ к температуре эвтектики $980^\circ C$ /4/. В точке E пересекаются линии четырех трехфазных равновесий: $S_{Zn_3P_2} S_{ZnP_2} G_e$, $S_{Zn_3P_2} L S_{ZnP_2}$, $S_{Zn_3P_2} G_e$ и $L S_{ZnP_2} G_e$. Линия равновесия $S_{Zn_3P_2} L G_e$ проходит через точку максимального плавления фазы Zn_3P_2 ($1193^\circ C$) и продолжается в область низких температур (E_1 СМК). Трехфазная линия $E_1 N H R E_2$ проходит через область фазового перехода $\alpha - ZnP_2 \rightarrow \beta - ZnP_2$ (линия NR на P - T проекции), через точку H максимального плавления фазы ZnP_2 ($1040^\circ C$, по данным /4/) и заканчивается в эвтектической точке E_2 четырехфазного равновесия между твердыми ZnP_2 , фосфором, жидкостью и газом. В точке E_2 сходятся четыре линии трехфазных равновесий: $S_{ZnP_2} L G_e$, $L S_p G_e$, $S_{ZnP_2} S_p G_e$ и $S_{ZnP_2} L S_p$. Эвтектическая температура TE на рис.3 принята в соответствии с данными /5/ по температуре плавления красного фосфора ($593^\circ C$), а пересекающиеся в точке E_2 трехфазные линии так же, как и линия СМК, изображены схематически. Поскольку эвтектика со стороны фосфора вырожденная, линия $L S_p G_e$ вырождается в точку и на P - T проекции не видна. Линия трехфазного равновесия между твердым ZnP_2 , фосфором и паром ($G E_2$ на рис.3) построена по кривым испарения отожженных ($420^\circ C$, 30 суток) образцов, содержащих 75, 80 и 85 ат. % фосфора. Выше $500^\circ C$ она совпадает с кривой давления насыщенного пара фосфором. Трехмерная область

существования фазы Zn_3P_2 проектируется на плоскость P-T в виде области $\mathcal{D}FE_1HE_2\mathcal{G}$, занимающей большую часть P-T проекции фазовой диаграммы. Узкая область, ограниченная линией $ABCE_1E\mathcal{D}$, представляет собой проекцию пространственной области существования фазы Zn_3P_2 .

Для исследования растворимости фосфора в Zn_3P_2 были получены кривые "ненасыщенного" пара. Так условно можно называть кривую, которая в области низких температур идет по линии трехфазного равновесия (в нашем конкретном случае $S_{Zn_3P_2} S_{Zn_2P_2} C_2$), а затем, при температуре полного испарения более летучей фазы (в рассматриваемом случае Zn_2P_2), переходит в область двухфазного равновесия кристалл-пар (в данном случае $S_{Zn_3P_2} C_2$). По мере дальнейшего повышения температуры кривая испарения должна проходить через область гомогенности фазы Zn_3P_2 и, дойдя до линии конгруэнтной сублимации $S_{Zn_3P_2} = C_2$, продолжается вдоль линии. Изменение состава конденсированных фаз в таком процессе нагревания схематически показано на T-X проекции рис.4 пунктирной линией I, II, III, IV.

Изменение фазового состояния системы происходит в точке 2 полного испарения фазы Zn_2P_2 . Очевидно, что состав фазы Zn_3P_2 в этой точке соответствует границе области гомогенности или максимальной растворимости фосфора в Zn_3P_2 .

Кривые "ненасыщенного" пара представлены на рис.4.

Сплошные линии I-I и II-II представляют собой результаты /5/ исследования двухфазного равновесия $S_{Zn_3P_2} = C_2$ (I-I) и результаты /6/ по трехфазному равновесию $S_{Zn_3P_2} S_{Zn_2P_2} C_2$ (II-II).

$\rho_g P$ (мм.рт.ст.)

-20-

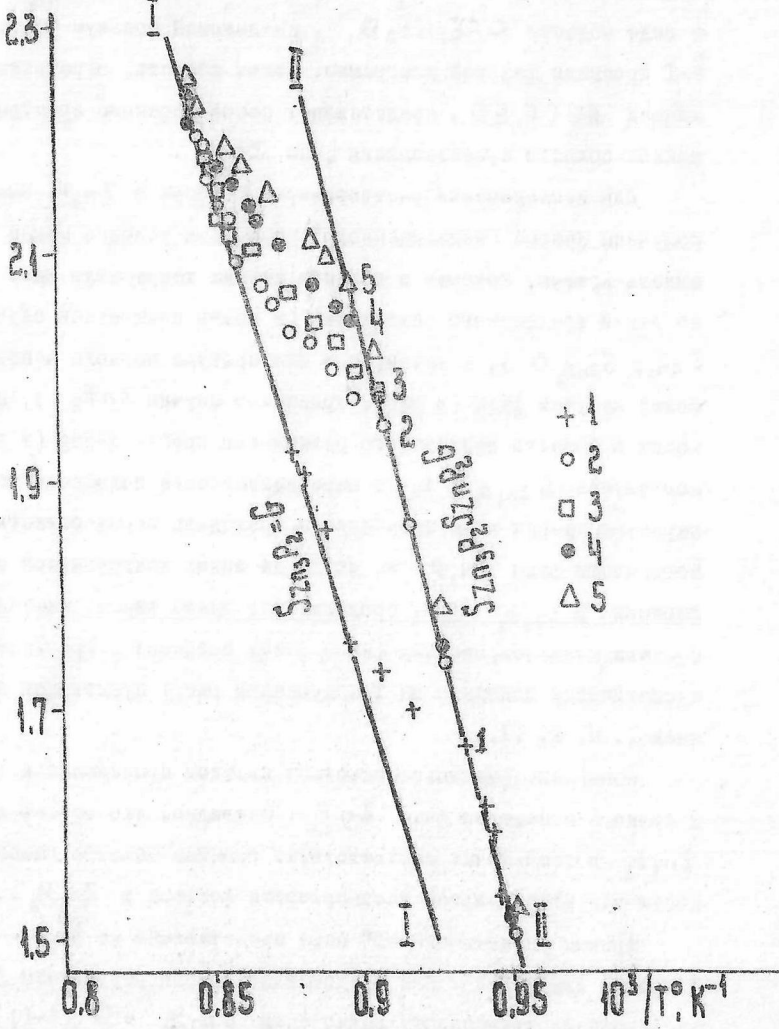


Рис.4 Область существования фазы Zn_3P_2
(номера точек соответствуют таблице 2).

Экспериментальные точки, изображенные на рис.4, получены при разных исходных концентрациях $Zn P_2$ в интервале $(1,5-4) \cdot 10^{-4}$ г/мл. Математически задача расчета границы области гомогенности в кристалле сводится к определению парциальных давлений всех компонентов газовой фазы в точках перегиба 1, 2, 3, 4 и 5 кривых давления пара.

Результаты расчета предельной растворимости фосфора в Zn_3P_2 приведены в таблице 2. Растворимость фосфора в Zn_3P_2 как можно видеть из таблицы 2, очень невелика, 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. Тензиметрический метод позволил зафиксировать отклонение от стехиометрии в Zn_3P_2 с чувствительностью порядка 10^{-4} ат.%,

Таблица 2

Максимальное отклонение от стехиометрии в Zn_3P_2
(растворимость фосфора)

Номер точки на рис.4	t, °C	Граница области гомогенности, ат.%, Zn
1	785	59,9910
2	805	59,9880
3	812	59,9881
4	814	59,9881
5	820	59,9882

Глава V посвящена выращиванию монокристаллов $Cd P_4$ из газовой фазы. Выбор метода выращивания был обусловлен физико-химическими свойствами тетрафосфида кадмия, который, как показывает описанные выше тензиметрические исследования, при нагревании диссоциирует и плавится incongruently.

Монокристаллы выращивали в вертикальных и горизонтальных двухзонных печах из предварительно синтезированного $Cd P_4$. В первом случае ампулу с синтезированным веществом помещали в печь с распределением температур, соответствующим последней стадии синтеза: вещество находилось при $700^\circ C$, а

свободный конец ампулы при 512°C ; процесс проводили в течение 130 часов. Монокристаллы в виде дендритов росли в интервале $540-555^{\circ}\text{C}$; в интервале температур $560-570^{\circ}\text{C}$ получали хорошо ограниченные полиэдры, в интервале $575-582^{\circ}\text{C}$ - шестигранные пирамиды, при $585-590^{\circ}\text{C}$ - пластины с зеркальными гранями. Более крупные неограниченные монокристаллы CdP_4 были получены в вертикальной печи при малых температурных градиентах. Температура зоны испарения $730-720^{\circ}\text{C}$, а зоны конденсации $700-710^{\circ}\text{C}$.

При выращивании монокристаллов из газовой фазы габитус кристаллов определяется степенью пересыщения. Минимальная степень пересыщения, при которой наблюдался рост кристаллов CdP_4 , $\gamma = 1,5-2$, приводила к образованию неограниченных монокристаллов (условия, близкие к равновесным). При больших пересыщениях ($\gamma = 22$) росли дендриты (наименее равновесная форма).

Влияние температурных режимов и степени пересыщения на формы роста монокристаллов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние температурных режимов и степени пересыщения на формы роста монокристаллов

Р исп. мм рт.ст.	Р конд. мм рт.ст.	γ	Т исп. $^{\circ}\text{C}$	Т конд. $^{\circ}\text{C}$	G , град/см	Формы роста
560	25	22	700	500	10	дендриты
560	50	11	700	540	8,9	полиэдры
560	110	5,09	700	570	8,1	шестигранные
560	165	3,46	700	590	7,3	пластины зер- кальные
625	360	1,74	720	700	2	неограниченные монокристаллы

Направление роста монокристаллов в интервале температур 560-700°C и давлений 0,01-0,7 атм не зависимо от степени пересыщения и соответствовало [101]. Монокристаллы тетрафосфида кадмия огранились преимущественно плоскостями (100) и (001) при $\gamma = 3-5$, при увеличении пересыщения $\gamma = 5-10$ кристаллы огранились плоскостями (110) и (010) и при $\gamma = 17-22$ вырастали плоские ленты, ограниченные плоскостью (110).

Измерения электрических свойств, постоянной Холла, электропроводности и термо-э.д.с. были выполнены в интервале температур 77-300 К на шестигранных монокристаллах CdP_4 , выросших в направлении [101]. Измерение проводили таким образом, что электрический ток и потоки тепла были направлены вдоль оси роста, а измерительные зонды помещались на плоскости спаянности. Измерения показали, что все монокристаллы в независимости от условий получения имели дырочный тип проводимости, лучшие образцы имели концентрацию носителей $2,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижность $500 \text{ см}^2/\text{сек}$, термо-э.д.с. в направлении [101] достигала 750 мкв/град, а в направлении [010] 600-650 мкв/град при 300 К.

ВЫВОДЫ

1. Исследована P-T-X фазовая диаграмма системы кадмий-фосфор в интервале концентраций 66,7-100 ат. % фосфора. Установлен состав пара в трехфазном равновесии $S_{CdP_2} S_{CdP_4} G$ и определена температура инконгруэнтного плавления CdP_4 .

2. Тензиметрическим методом определены границы области

гомогенности дифосфида кадмия. Установлено, что растворимость фосфора в CdP_2 возрастает с увеличением температуры в интервале 805-837 К и достигает 0,7 ат. % фосфора при 837 К.

3. Рассчитаны стандартные термодинамические константы фосфидов кадмия:

$$\Delta H_f^\circ (CdP_2, \text{тв.}, 298,15 \text{ К}) = 13,5 \pm 2 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H_f^\circ (CdP_4, \text{тв.}, 298,15 \text{ К}) = -22 \pm 3 \text{ ккал/моль}$$

$$S^\circ (CdP_2, \text{тв.}, 298,15 \text{ К}) = 19,3 \text{ кал/моль.град}$$

$$S^\circ (CdP_4, \text{тв.}, 298,15 \text{ К}) = 27,5 \text{ кал/моль.град}$$

4. Построена P-T-X фазовая диаграмма состояния системы цинк-фосфор. Проведены тензиметрические исследования отклонения от стехиометрии в Zn_3P_2 . Показано, что растворимость фосфора в Zn_3P_2 составляет 0,009-0,012 ат. % при 785-820°C.

5. На основании исследований процессов сублимации разработана технология синтеза и выращивания монокристаллов

CdP_4 из газовой фазы. Получены объемные, ленточные и игольчатые монокристаллы.

6. Установлена зависимость форм роста объемных, ленточных и игольчатых монокристаллов CdP_4 от технологических условий выращивания и определены наиболее характерные направления роста кристаллов CdP_4 из газовой фазы. Монокристаллы CdP_4 преимущественно растут вдоль направления [101], вне зависимости от степени пересыщения. Однако кристаллы, полученные при меньших степенях пересыщения, имеют тенденцию ограничиваться плоскостями с меньшими индексами, кристаллы при промежуточных степенях пересыщения ограничиваются плоскостями (111) и (010), а при значительных степенях пересыщения вырастают

плоские ленты, ограниченные плоскостью (III).

7. Измерены электрические свойства монокристаллических образцов CdP_4 в интервале 77-300 К. Образцы CdP_4 обладают дырочным типом проводимости, с концентрацией носителей $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвижностью $500 \text{ см}^2/\text{сек}$ и термо-э.д.с. $750 \text{ мкВ}/\text{град}$ при 300 К.

Основное содержание диссертации доложено на конференциях научных сотрудников и молодых ученых ИОНХ АН СССР 1978 г., на IV Всесоюзном координационном совещании по полупроводниковым соединениям $А^{IV}B^V$, Ужгород 1978 г., на семинаре "Химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов", Киев 1979 г., на семинарах лаборатории химической термодинамики ИОНХ им.Н.С.Курикова АН СССР, Москва.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. С.Х.Самиев Синтез и выращивание монокристаллов CdP_4 . Тезисы IV Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям $А^{IV}B^V$, Ужгород, 1978, стр.48.
2. Я.Х.Гринберг, С.Ф.Маренкин, С.Х.Самиев Р-Т-Х диаграммы состояния систем $Zn-P$ и $Cd-P$. Тезисы IV Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям $А^{IV}B^V$, Ужгород, 1978, стр.25.
3. Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, В.Я.Шевченко, С.Ф.Маренкин, С.Х.Самиев Определение термодинамических функций CdP_4

при низких температурах. Ж.неорган.материалы, том.14, №11, с.1973-1975, 1978.

- ✓ 4. С.Ф.Маренкин, С.Х.Самиев, В.Я.Шевченко Выращивание монокристаллов CoP_4 . Ж.неорган.материалы, том.14, №11, с.1971-1972, 1978.
- ✓ 5. В.Б.Лазарев, Я.Х.Гринберг, С.Ф.Маренкин, С.Х.Самиев Исследование P-T-X фазовой диаграммы системы Co-P и термодинамические свойства фосфидов кадмия. Ж.неорган. материалы, том 15, №7, с.1149-1154, 1979.
- ✓ 6. В.Б.Лазарев, Я.Х.Гринберг, С.Ф.Маренкин, Г.Г.Магомедгаджиев, С.Х.Самиев. Тензиметрическое исследование от стехиометрии в Zn_3P_2 . Ж.неорган.материалы, том.14, №11, с.1961-1965, 1978.

Цитируемая литература

1. Термические константы веществ, вып.10, Справочник под ред. Глушко В.П., АН СССР, М., 1968.
2. J. Верак, X. Ручишник - Рос. хим. Янн. Soc. Chem. Rev., 42, 1403 (1968).
3. V. B. Lazarev, J. H. Greenberg, V. A. Porokhin In Current Topics in Materials Science, V.1 North-Holland Publ., Amsterdam, 1978.
4. J. Верак, X. Ручишник - Рос. хим. Янн. Soc. Chem. Rev., 43, 1141 (1969).
5. J. H. Greenberg, V. B. Lazarev, S. E. Kozlov, V. J. Shevchenko. J. Chem. Thermodyn., 6, 1005 (1974).
6. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф., Магомедгаджиев Г.Г., Горгораки В.И. Ж.неорган.материалы, том 14, с.1966, 1978.