

На правах рукописи



Гуськов Владимир Николаевич

**Термодинамические основы направленного синтеза
нестехиометрических кристаллов
с летучими компонентами**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Москва-2008

**Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук**

Официальные оппоненты:

академик РАН,
доктор технических наук, профессор
Цветков Юрий Владимирович
(Институт металлургии и материаловедения
РАН, Москва)

член-корреспондент РАН
доктор химических наук, профессор
Ярославцев Андрей Борисович
(Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова РАН, Москва)

доктор химических наук, профессор
Зломанов Владимир Павлович
(Химический факультет Московского
государственного университета им.
М.В.Ломоносова, Москва)

Ведущая организация: **Московский государственный институт стали и
сплавов (Технологический университет), Москва**

Защита состоится **10 июня 2008 г.** в 11 час на заседании Диссертационного
Совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им.
Н.С.Курнакова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр.31, ИОНХ
РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы
РАН: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр.31, ИОНХ РАН

Автореферат разослан «.....».....2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.И.Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Создание высокоэкономичных способов получения новых материалов, обеспечивающих потребности общества в различных областях человеческой деятельности – от национальной безопасности и космических исследований до экологии и охраны здоровья - представляет важную научно-техническую задачу. В первую очередь это касается материалов твердотельной электроники на основе кристаллических полупроводниковых и оксидных соединений переменного состава. Поиск путей синтеза материалов с необходимым комплексом свойств обычно основывается на методе «проб и ошибок». Результатом является низкий выход материалов с нужными характеристиками, приводящий к высоким затратам. Фундаментальные термодинамические исследования позволяют, если и не полностью отказаться от эмпирического подхода, то, по крайней мере, существенно ограничить круг поиска необходимых параметров, переводя процесс синтеза в область направленного протекания. Главной проблемой является необходимость очень точно контролировать состав нестехиометрических кристаллов, поскольку их свойства сильно изменяются в пределах нередко очень узкой области гомогенности. Ее протяженность определяется температурой, характером химической связи и свободными энергиями Гиббса образования соединения и равновесных с ним фаз. В пределах максимальных отклонений от стехиометрии соединения переменного состава являются твердыми растворами собственных компонентов. Термодинамическая активность компонентов зависит от состава, а отражением активности являются парциальные давления компонентов. При наличии в составе соединения летучих компонентов, их парциальные давления при высокотемпературном синтезе достигают значительных величин. Регулирование парциальных давлений позволяет контролировать состав синтезируемого кристалла. Однако для этого необходимо определить взаимосвязь его состава, температуры и равновесных парциальных давлений компонентов, так как наиболее совершенные кристаллы получают в условиях близких к термодинамическому равновесию. Таким образом, результаты экспериментальных термодинамических исследований, включающие изучение гетерогенных фазовых равновесий с участием нестехиометрического кристаллического соединения,

концентрационных границ его существования и зависимости состава нестехиометрического кристалла от температуры и парциальных давлений компонентов, представляют основы направленного синтеза кристаллов с заданными отклонениями от стехиометрии.

В настоящей работе исследования гетерогенных P - T - X равновесий и отклонений от стехиометрии в кристаллах полупроводников Zn_3As_2 , $CdTe$, $ZnTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$, а также кислородной нестехиометрии $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ выполнены методом прямого тензиметрического измерения давления пара. Фундаментальное и практическое значение проведенных экспериментальных и расчетных исследований подтверждается тем, что эта работа проводилась в соответствии с программами научно-исследовательских работ Академии наук по проблемам «Химия твердого тела», «Полупроводниковые материалы». Изучение системы цинк-мышьяк происходило в рамках программы: «Синтез и изучение термодинамических и физико-химических свойств кристаллов, тонких слоев и пленок полупроводников $A''B^V$, $A'''B^V$, сложных полупроводников и гетероструктур». Исследование кислородной нестехиометрии $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ выполнено в соответствии с программой «Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов» и проекту ИНТАС-94. Изучение теллурида кадмия, теллурида цинка и твердых растворов теллурида кадмия-цинка выполнены в рамках программы ИНТАС-99 “Material science and crystal growth of detector grade $CdTe$ and $CdZnTe$ with controlled stoichiometry” и программ президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Цель работы состояла в создании термодинамических основ направленного синтеза нестехиометрических кристаллов с летучими компонентами Zn_3As_2 , $CdTe$, $ZnTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$ и изучении области кислородной нестехиометрии $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Для этого были поставлены и решены следующие задачи:

- изучение термодинамики сублимации;
- экспериментальные исследования моновариантных P - T - X равновесий в диапазоне температур и давлений, наиболее интересном с точки зрения технологии;
- экспериментальные исследования и термодинамический анализ областей существования кристаллических фаз в P - T - X пространстве,

включая определение концентрационных протяженностей областей гомогенности;

- определения парциальных давлений компонентов и их взаимосвязи с составом кристалла;
- расчета изоконцентрат (зависимостей парциальных давлений компонентов от температуры при фиксированном составе кристалла), определяющих способы отжига и охлаждения кристаллов заданного состава;
- расчета парциальных термодинамических свойств компонентов.

Экспериментальное исследование фазовых P - T - X равновесий было выполнено для систем Zn - As , Cd - Te , Zn - Te , Cd - Zn - Te , а также оксидной системы BaO - CuO - O_2 . Тензиметрическое изучение отклонений от стехиометрии и расчет парциальных и интегральных термодинамических характеристик проведен для кристаллов Zn_3As_2 , $CdTe$, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$).

Научная новизна выносимых на защиту положений определяется следующими основными результатами. На основе анализа метода статической тензиметрии и пространственного геометрического P - T - X описания областей гомогенности соединений переменного состава, найден прямой способ определения состава кристаллической фазы в дивариантном равновесии с паром в экспериментальной точке $\{P, T\}$ при произвольном составе пара – метод «пересечений». Он позволяет провести независимую объективную проверку адекватности принятой для выполнения расчетов модели состава пара, и в сочетании с традиционным использованием измерения давления пара для определения отклонений от стехиометрии в кристаллах составляет **«метод тензиметрического сканирования»** или **VP** (Vapor Pressure Scanning Method). Статистический анализ экспериментальных возможностей метода показал возможность его использования при изучении отклонений от стехиометрии в кристаллах, в том числе, не превышающих 0.1 ат.%. Для решения задачи определения с высокой точностью компонентного и фазового состава кристаллической матрицы с помощью измерений давления пара предложен **метод VP-фазового анализа**, а для корректировки состава кристаллов - способ «уравновешивания». Исследованы P - T - X фазовые равновесия в системах Zn - As , Cd - Te , Zn - Te , Cd - Zn - Te , BaO - CuO - O_2 и выполнено

изучение отклонений от стехиометрии в двойных полупроводниковых кристаллах $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_{2\pm\delta}$, $\text{CdTe}_{1\pm\delta}$, $\text{ZnTe}_{1\pm\delta}$. Экспериментально показано, что линии конгруэнтной сублимации $S=V$ этих фаз не являются изоконцентрами. Выполнен анализ взаимного расположения инвариантных точек конгруэнтных плавления, испарения и сублимации вблизи максимальной температуры плавления. Определен состав пара в дивариантных равновесиях кристалл-пар и рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические свойства для изученных кристаллов. Проведено изучение области кислородной нестехиометрии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Впервые методами измерения давления пара была изучена система с тремя летучими компонентами и проведена оценка концентрационной протяженности узких областей гомогенности твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}_{1\pm\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$). Построены изотермы, изобары и изоконцентраты областей существования исследованных соединений в области параметров P - T , представляющих практический интерес. Полученные результаты представляют совокупность данных по изучению P - T - X фазовых равновесий и VPS -тензиметрического сканирования узких областей гомогенности полупроводниковых соединений и широкой для сложного оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Исследования выполнены для определения взаимосвязи между фазовыми P - T - X равновесиями, термодинамическими свойствами и составом равновесных фаз при температурах и давлениях, применяемых при практическом синтезе и росте кристаллов.

Практическая значимость работы заключается в создании термодинамического базиса направленного синтеза полупроводниковых кристаллов $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_{2\pm\delta}$, $\text{CdTe}_{1\pm\delta}$, $\text{ZnTe}_{1\pm\delta}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}_{1\pm\delta}$, а также фиксирования содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при отжиге. Экспериментальные исследования сопряженных составов кристалла и пара, изотермические и изобарные сечения P - T - X диаграммы областей кристаллизации соединений позволяют определить реальные технологические способы практического синтеза кристаллов с заданными отклонениями от стехиометрии. Рассчитанные изоконцентраты показывают способы охлаждения и отжига кристаллов заданного состава. Полученные сведения о термодинамике образования фаз и парциальным и интегральным свойствам могут быть использованы в расчетах реальных процессов кристаллизации. Использование метода VP -

фазового анализа позволяет определить состав нестехиометрического кристалла и наличие включений второй фазы в образце с высокой точностью (10^{-3} - 10^{-4} ат.%), недоступной другим современным методам исследования, а способ «уравновешивания состава» - корректировать состав кристалла.

Полученные результаты по изучению *P-T-X* равновесий и отклонений от стехиометрии в системах *Cd-Te* и *Cd-Zn-Te* использованы

- ФТИ им. А.Ф.Иоффе для выращивания кристаллов для научных исследований в лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках;

- Albert-Ludwigs Universitaet Freiburg, Kristallographischer Institut (Германия) для выращивания кристаллов для научных и практических целей;

- 5N Plus Inc., Montreal (Канада) для определения технологических параметров приготовления поликристаллического теллурида кадмия стехиометрического состава.

Работа выполнена в лаборатории термодинамических основ неорганического материаловедения при участии руководителей лаборатории академика РАН В.Б.Лазарева и член-корреспондента РАН А.Д.Изотова. Исследования проводились в творческом содружестве с профессором Иерусалимского университета (Израиль) Я.Х.Гринбергом и сотрудниками ИОНХ РАН профессором, д.х.н. А.С.Алиханяном, д.х.н. К.С.Гавричевым, д.х.н. Г.Д.Нипаном, к.х.н. И.В.Тарасовым, к.х.н. Шебершневой, к.х.н. Т.Н.Кольцовой, аспирантами А.В.Натаровским и В.В.Ковалевым.

Личным вкладом автора является выполнение всех экспериментальных измерений давления пара методом статической тензиметрии, разработка методов *VP-фазового* анализа и способа «*VP-уравновешивания*». Расчетные задачи по областям существования полупроводниковых соединений и разработка *метода тензиметрического сканирования VPS* выполнены совместно с Я.Х.Гринбергом. Исследование оксидов проведено совместно с И.В.Тарасовым.

Апробация работы. Результаты диссертации были доложены и опубликованы в материалах следующих конференций, совещаний и съездов: XII, XIV и XVII Менделеевские съезды по общей и прикладной

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснованы актуальность работы, выбор объектов, сформулированы цели и задачи исследования. Показаны научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Давление пара в исследованиях фазовых равновесий и нестехиометрии кристаллических соединений. В первой главе проведен краткий анализ литературы по современным представлениям о равновесии фаз в P - T - X пространстве, инвариантных точках и конгруэнтных процессах, а также стабильных и метастабильных равновесиях и термодинамическом и геометрическом описании систем. Особое внимание уделено прямым и косвенным методам измерения давления пара при изучении P - T - X равновесий и отклонений от стехиометрии в кристаллах.

В первом разделе рассмотрены в исторической последовательности экспериментальные тензиметрические исследования отклонений от стехиометрии в кристаллах полупроводниковых веществ с практически однокомпонентным паром – $SbSI$, In_2Se_3 , Cr_2Se_3 , оценок отклонений от стехиометрии для соединений с двухкомпонентным паром – Zn_3P_2 , CdP_2 и подробном изучении нестехиометрии кристаллических Cd_3As_2 и $CdAs_2$. Показано, что применение тензиметрических методов для изучения P - T - X равновесий и нестехиометрии кристаллических соединений претерпело значительный прогресс от осторожных оценок границ областей существования фаз и термодинамических свойств до получения высокоточных и статистически достоверных результатов изучения узких областей гомогенности.

В следующем разделе рассматривается метод тензиметрического определения состава пара и отклонений от стехиометрии. Основу для его использования при изучении максимальных отклонений от стехиометрии кристаллов составляет тот факт, что при нагревании в закрытом объеме двухфазного образца известного фазового и химического состава происходит его *инконгруэнтные* сублимация или испарение с образованием насыщенного пара. За счет преимущественного перехода в пар одного из компонентов фазовый состав образца может измениться, и на кривой зависимости давления пара от температуры обнаружится

излом – точка разрыва производной $\partial P/\partial T$. Если такое изменение соответствует переходу от моно- к дивариантному (и, наоборот) равновесию кристалл-пар, то состав кристалла в точке излома отвечает максимальному отклонению от стехиометрии при данных координатах $\{P, T\}$ (рис.1, кривая 1, состав $X_1: \{P_1, T_1\}$ для образца начального состава S_1). Если известен состав пара и состав исходного образца (S_1), то несложно рассчитать и состав кристалла (X_1) в точке $\{P_1, T_1\}$, т.е. определить максимальное отклонение от стехиометрии в кристалле. При таком подходе точность расчета граничного состава обеспечивается, в основном, точностью определения состава пара в найденной точке $\{P, T\}$. Если же пар можно с высокой точностью считать однокомпонентным, например в случае соединений $A^III B^V$, $A^III B^VI$, $A^III B^VI C^VII$, высокотемпературные сверхпроводники и пр. проблем с расчетами не возникает. В случае же если пар содержит два компонента, прямого решения с использованием только тензиметрических данных задача не имеет и требуется *дополнительное уравнение*, связывающее между собой содержание в парах компонентов. В общем же случае более интересно определить не только максимальную растворимость, но и взаимнооднозначное соответствие составов кристалла и пара во всей области $\{P, T\}$ существования кристаллической фазы. При этом желательно найти способы определения составов пара и кристалла непосредственно при температурах измерения давления.

Рассмотрим инконгруэнтную сублимацию в замкнутом объеме v двойной кристаллической фазы $AB_{1\pm\delta}$. Ее состав x_s при нагревании до температуры T определяется начальным составом образца $\{N_A, N_B\}$ за вычетом перешедших в пар компонентов $\{n_A, n_B\}$:

$$X_s = \frac{N_B - n_B}{(N_A + N_B) - (n_A + n_B)}, \quad (1)$$

а состав пара x_v

$$X_v = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2)$$

определяется материальным балансом по компонентам

$$n_i = \frac{V}{RT} \sum_j v_{ij} P_j \quad (3-4)$$

общим давлением пара P

$$P = \sum_j P_j \quad (5)$$

химии (Баку, 1981; Ташкент, 1989; Казань, 2003); V, VI и VII Всесоюзные координационные совещания по полупроводниковым соединениям $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$ (Душанбе, 1982; Каменец-Подольский, 1984; Воронеж, 1987); XIII и IX Всесоюзные совещания по термическому анализу (Куйбышев, 1982; Ужгород, 1985); IX Всесоюзная конференция по калориметрии и термодинамике (Тбилиси, 1982); II Всесоюзная конференция «Термодинамика и полупроводниковое материаловедение» (Москва, 1983); VI Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу (Киев, 1983); XIII International Conference on Thermal Analysis ICTA'85 (Bratislava, Czechoslovakia, 1985); XIII Всесоюзная конференция по химической термодинамике и калориметрии (Красноярск, 1991); E-MRS-2000 Spring Meeting (Strasbourg, France, 2000); 3th European Congress of Chemical Engineering (Nuremberg, Germany, 2001); Eurotechmet 2 (Bucharest, Romania, 2001); International conference II-V Materials (Bremen, Germany, 2001); XIV International conference of chemical thermodynamics in Russia (St-Petersburg, 2002); E-MRS Fall Meeting (Poland, 2002); I Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2002 (Воронеж, 2002); «Герасимовские чтения» (Москва, 2003); IIth International Conference on II-VI Compounds (Niagara, USA, 2003); Workshop on II-VI Materials (New Orleans, USA, 2003); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004» (Екатеринбург, 2004); Workshop on II-VI Materials (Chicago, USA, 2004); XVI Украинская конференция по неорганической химии с участием иностранных ученых (Ужгород, Украина, 2004); VI Solid State Chemistry SSC-2004 (Prague, Czech Republic, 2004); International conference of Physical Chemistry Romphyschem-12 (Bucharest, Romania, 2006); International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials CNM-2006 (Uzgorod, Ukraine, 2006); Международная конференция "HighMatTech 2007" (Украина, Киев, 2007).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 76 российских и зарубежных публикациях, включая 44 статьи и 32 тезиса докладов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 264 страницах, содержит 87 рисунков и 37 таблиц. Список цитируемой литературы включает 384 наименования.

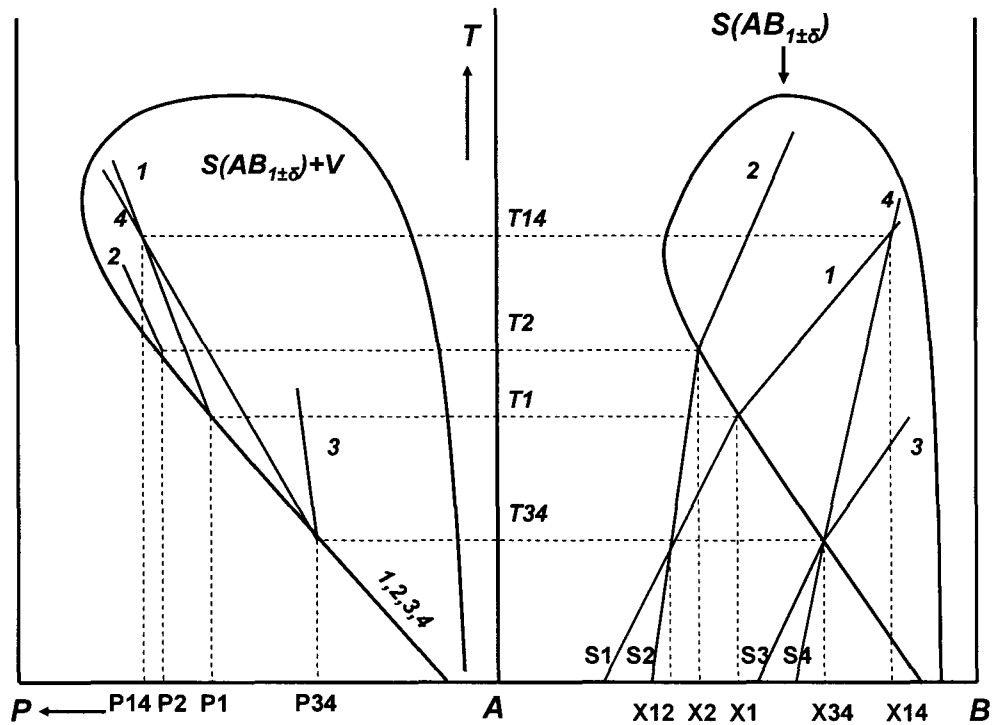


Рис.1 P - T и T - X проекции области гомогенности нестехиометрического кристалла $AB_{1\pm\delta}$. 1-4 – проекции P - T и T - X путей сублимации образцов 1-4.

и константами реакций в газовой фазе

$$K_q = \prod_j P_j^{v_j} \quad (6)$$

которые позволяют выразить все парциальные давления через два независимых p_j . Состав измеряем в ат. долях компонента B ; N_i и n_i – количества грамм-атомов компонента i в кристаллической и паровой фазах, v_{ij} – стехиометрический индекс i - компонента j - молекулярной формы, γ_{iq} – стехиометрический коэффициент j -молекулярной формы q -реакции. В том случае, если в пар переходит только один компонент, то в (1-3) $n_A=0$, n_B легко рассчитать с учетом констант равновесия газофазных реакций в газовой фазе (6). В случае же двухкомпонентного пара система (1-6) становится недоопределенной. Известно, что для соединений с узкими областями гомогенности (<1 ат.%) можно использовать предположение о постоянстве свободной энергии Гиббса в пределах области существования исследуемой фазы $\Delta G_T = RT \ln[a(A)a(B)^\alpha] = const$, где $\alpha = x_B/(1-x_B)$ при постоянной температуре. Тем не менее, в каждом конкретном случае такое предположение нуждается в дополнительной

проверке и подтверждении. Некоторую неопределенность вносит использование справочных данных по константам равновесия реакций в газовой фазе (6). Существование современных согласованных баз данных типа ИВТАНТЕРМО частично снимает эту проблему, однако и в этом случае требуется независимая проверка. Наличие этих двух неопределенностей в расчетной части метода статической тензиметрии ограничивает его возможности, понижает точность конечных результатов и требует дополнительных условий или экспериментальных исследований.

Независимая проверка адекватности используемой модели образования газовой фазы над нестехиометрическим кристаллом может быть осуществлена с помощью метода *«пересечений»*. Он заключается в следующем. Из правила фаз Гиббса следует, что составы фаз в трехфазном равновесии в двухкомпонентной системе определяются температурой, а в дивариантном – температурой и давлением. Поэтому если организовать тензиметрический эксперимент так, что в результате нагревания (или охлаждения) система придет к одному и тому же составу X_S кристаллической фазы разными путями (например, при разных начальных составах образцов и значениях объема), то и состав пара в этой точке будет тоже одинаковым. Иными словами, если построить два тензиметрических эксперимента так, что кривые зависимостей давления пара от температуры пересекутся в пределах одной и той же фазовой области, то в точке пересечения с координатами $\{P, T\}$ составы кристаллических фаз в обоих экспериментах окажутся одинаковыми (рис.1, кривые 1 и 4 с точкой пересечения $\{P_{14}, T_{14}, X_{14}\}$), также как и состав пара. На рис.1 показаны три типа пересечения путей изменения составов образцов при нагревании: 1) пересечение путей для образцов с начальными составами S_1 и S_2 в точке X_{12} происходит вне области гомогенности и на P-T проекции не фиксируется; 2) для образцов с исходными составами S_1 и S_4 пересечение происходит в точке $\{P_{14}, T_{14}, X_{14}\}$ внутри области гомогенности; 3) для образцов S_3 и S_4 пересечение наблюдается на границе области гомогенности в точке $\{P_{34}, T_{43}, X_{34}\}$. Состав X_{34} отвечает максимальной растворимости компонента А в нестехиометрическом кристалле $AB_{1\pm\delta}$.

Составив систему двух уравнений вида (1), можно получить выражение для расчета состава кристаллической фазы X_S :

$$X_S = \frac{N_{B1}V_2 - N_{B2}V_1}{(N_{A1} + N_{B1})V_2 + (N_{A2} + N_{B2})V_1}, \quad (7)$$

исходя лишь из начальных условий эксперимента – состава взятых образцов и объемов паровой фазы. Замечательной особенностью полученного выражения (7) является то, что в уравнении не содержится сведений о паровой фазе. Это открывает путь к изучению кристаллов с произвольным молекулярным составом пара и представляет способ объективной проверки выбранной модели образования равновесной с кристаллом паровой фазы. Метод **«пересечений»** можно использовать самостоятельно для оценки областей гомогенности, либо в сочетании со способом, описываемым уравнениями (1-6). В этом случае, получив точки пересечения во всей дивариантной области равновесия кристалл-пар и определив адекватную модель парообразования, можно просканировать область существования кристаллической фазы, т.е. по экспериментальным точкам восстановить вид поверхности солидуса в равновесии кристалл-пар. Этот метод получил название **метода тензиметрического сканирования** или **vapor pressure scanning (VPS)**. Уравнение (7) позволяет вычислить погрешность в определении состава нестехиометрического кристалла в зависимости от условий эксперимента и, наоборот, подобрать экспериментальные условия для достижения необходимой точности в определении состава кристаллической фазы. Расчеты по закону накопления ошибок показали, что для типичного тензиметрического эксперимента при массе образцов 1-50 г и измерении массы с точностью до 10^{-4} , объема газовой фазы 10-200 см^3 (0.1-0.5 см^3), вычисляемая погрешность изменяется в пределах 10^{-2} - 10^{-4} ат.%. Не следует забывать и то, что при расчете погрешности в составе равновесного пара необходимо учитывать и ошибку в определении координат точек пересечения, присутствующую в формуле (7) в неявном виде. Погрешность в определении состава пара также зависит от надежности используемых термодинамических данных. Метод «пересечений» пригоден для изучения и других дивариантных равновесий, например, жидкость-пар. Решение задачи о пересечении двух тензиметрических кривых при исследовании дивариантного равновесия нестехиометрический кристалл-пар дополняет метод статической тензиметрии способом независимого контроля проводимых расчетов и создает условия объективного выбора адекватной модели для

определения сопряженных составов кристалла и пара, что позволяет повысить надежность этих расчетов.

Далее рассматривается **метод VP-фазового анализа**. Этот метод представляет решение задачи определения фазового состава и величины отклонений от стехиометрии в синтезированных кристаллических матрицах. Для проведения анализа измеряют общее давление пара от температуры, определяют координаты точки перехода от моно- к дивариантному равновесию и из известных данных по максимальной растворимости компонентов определяют исходный состав образца. Если исходный образец однофазный, то можно использовать метод «пересечений» или добавить известное количество одного из компонентов для достижения моновариантного равновесия. Ошибка определения состава кристалла зависит от точности данных по области гомогенности и составу пара. При использовании тензиметрических данных она составляет величину 10^{-2} - 10^{-3} ат.% при условии проведения измерений давления пара в тех же условиях, что и определение максимальной растворимости компонентов. Метод был разработан и применен для определения технологических условий синтеза стехиометрического поликристаллического теллурида кадмия (см.стр. 30). Метод имеет высокую чувствительность к фазовому составу и может быть использован для оценки состава образца и в том случае, если область гомогенности не изучена. Предложен способ «**VP-уравновешивания**», позволяющий с помощью измерения давления пара и последующей добавки одного из компонентов корректировать состав кристалла.

В третьей части обсуждается задача тензиметрического исследования термодинамики сублимации нестехиометрических кристаллов. При конгруэнтной сублимации соединения его термодинамические свойства рассчитывают из P - T зависимости линии конгруэнтной сублимации $S=V$. Показано, что методом измерения давления пара в закрытой системе определить точно положение линии моновариантного равновесия $S=V$ невозможно, поскольку составы пара и кристалла вдоль нее меняются. Предложены экспериментальные пути определения положения линии $S=V$ с минимальной погрешностью.

Четвертая часть содержит описание общей последовательности изучения термодинамики нестехиометрических кристаллов с целью

создания научных основ направленного синтеза. Последовательность включает три этапа. (1) Исследование начинается с изучения диаграммы плавкости и построения $T-X$ и $P-T$ проекций, определяется общий вид $P-T-X$ диаграммы. Получение $P-T$ проекции особых затруднений не вызывает, так как построение линий моновариантных равновесий не требует определения состава пара. Достаточно уверенности в том, что в процессе измерений давления пара в моновариантных равновесиях число фаз не меняется. Эти данные позволяют определить общий вид сечений фазовой $P-T-X$ диаграммы и выбрать способы кристаллизации соединения. (2) Следующим этапом является установление границ области гомогенности нестехиометрического кристалла и его термодинамических свойств. Наибольшую проблему составляет определение состава пара из данных статической тензиметрии как в моновариантных равновесиях при максимальной растворимости компонентов, так и в дивариантных равновесиях кристалл-пар. Эта задача может быть решена использованием метода тензиметрического сканирования VPS . (3) И, наконец, завершающими действиями следует считать построение изобарных и изотермических сечений области гомогенности, определение активности компонентов и расчет изоконцентрат (зависимостей парциальных давлений компонентов от температуры при фиксированном составе кристалла), определяющих способы равновесного охлаждения и отжига кристалла заданного состава, а также определение парциальных свойств компонентов нестехиометрического кристалла.

Таким образом, **термодинамическими основами направленного синтеза нестехиометрических кристаллов с летучими компонентами** являются экспериментальные сведения, содержащие $P-T$ и $T-X$ проекции $P-T-X$ фазовой диаграммы; наиболее интересные с точки зрения практического проведения кристаллизации нестехиометрического соединения изобарные и изотермические сечения $P-T-X$ диаграммы; термодинамические свойства нестехиометрического соединения, включающие энтальпии и энтропии образования, плавления и фазовых переходов; термодинамика парообразования и характер сублимации соединения; максимальная растворимость компонентов в нестехиометрическом кристалле; изотермические и изобарные сечения

области гомогенности; изоконцентраты парциальных давлений и парциальные термодинамические свойства компонентов.

Глава 2. *P-T-X* Равновесия в системе цинк-мышьяк и тензиметрическое сканирование области гомогенности арсенида цинка $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$. В первой части этой главы описаны экспериментальные методы исследования и исходные вещества. Во второй части содержится краткий анализ литературных сведений по фазовым равновесиям в системе цинк-мышьяк и данные тензиметрических исследований *P-T* проекции, *рис.2*. На *P-T* проекции показаны следующие моновариантные равновесия. Трехфазное равновесие $\alpha\text{-S}_1\beta\text{-S}_1V$, полученное измерениями давления пара над образцами, состав которых был близок к 40 ат.% As, описывается линией *KOM*. Линия *BKD* характеризует моновариантное равновесие между кристаллической фазой на основе Zn_3As_2 и жидкостью, состав которой определяется ликвидусом в области 0-40 ат.% As, и паром. Кривая *CME*₁ отвечает равновесию S_1S_2V , и в точке появления жидкости *E*₁ разветвляется на линии *BQE*₁ - равновесие S_1LV и *HE*₁ - равновесие LS_2V . Точка *E*₁ плавления эвтектики является неинвариантной точкой четырехфазного равновесия кристаллических Zn_3As_2 , ZnAs_2 , жидкости эвтектического состава и пара. *P-T* координаты точки *E*₁ $T=1026$ К и $P=100,508$ кПа. Линиями *BKD(AOB)CME*₁ ограничивается *P-T* область дивариантного равновесия $\text{Zn}_3\text{As}_{2\pm\delta}$ и пара. Линия *AOB* представляет минимум давления $\text{S}_1=V$, обусловленный конгруэнтной сублимацией арсенида цинка. Область существования кристаллической фазы на основе второго арсенида цинка $\text{ZnAs}_2 - \text{S}_2$ - ограничена на *P-T* проекции линией *CME*₁*HE*₂*F*. Линия *FE*₂ соответствует трехфазному равновесию кристаллического ZnAs_2 , обогащенного мышьяком, паром и кристаллическим мышьяком. В точке *E*₂ - плавления эвтектики происходит разветвление на три моновариантные кривые S_2LV , $LVS(\text{As})$ и $\text{S}_2LS(\text{As})$. Точка *E*₂ является неинвариантной точкой равновесия четырех фаз: кристаллического диарсенида цинка - S_2 , кристаллического мышьяка - $S(\text{As})$, жидкости эвтектического состава и пара. Моновариантная кривая *E*₂*H* описывает равновесие S_2LV . Точка *H* отвечает максимальной температуре плавления кристаллической фазы на основе ZnAs_2 (S_2). Линии, отвечающие давлению насыщенных паров цинка и мышьяка на

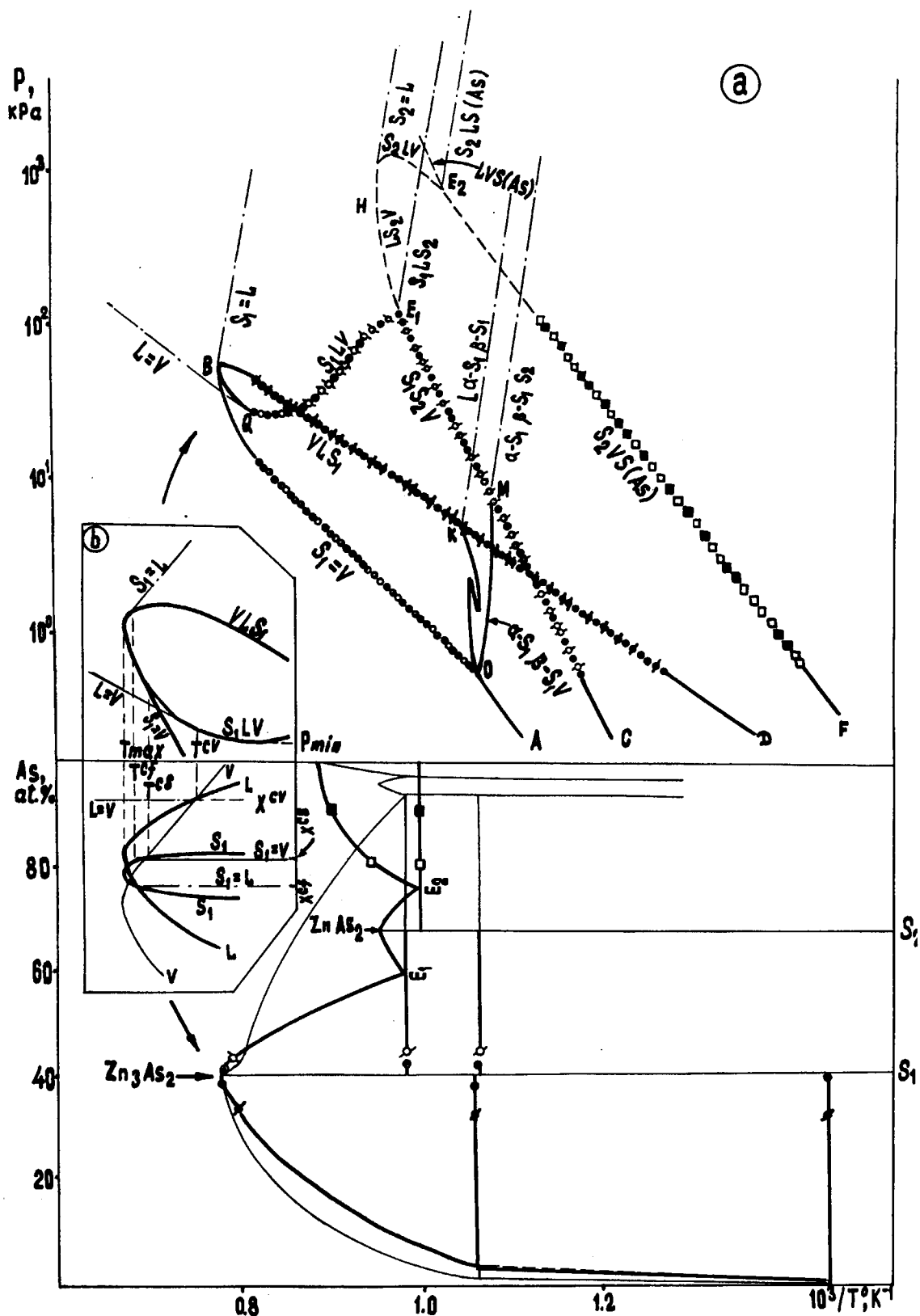


Рис.2 Система цинк-мышьяк.

а) P-T и T-X проекция системы цинк-мышьяк,

б) схема области плавления Zn_3As_2 .

рис.2 не показаны, поскольку практически совпадают с моновариантными линиями BKD (испарение цинка) и E_2F (сублимация мышьяка). Анализ $T-X$ проекции, выполненный выше, показал, что в моновариантных равновесиях S_1LV и LS_2V , имеющих максимумы по температуре, существуют точки конгруэнтного плавления. Температуры плавления обоих арсенидов цинка характеризуются отрицательными барическими коэффициентами $\partial T/\partial P$. Этому отвечает отрицательный наклон линий $S_1=L$ и $S_2=L$ на $P-T$ проекции. Уменьшение давления пара с ростом температуры в трехфазном равновесии S_1LV до точки P_{min} (температура ~ 1200 К, давление $\sim 33,07$ кПа), по-видимому, является отличительной чертой диаграмм, содержащих линию моновариантного равновесия $L=V$ – азеотропа с минимумом давления. Проведенный подробный анализ экспериментальных и литературных данных показал, что при максимальной температуре T_{max} плавления кристаллического $Zn_3As_{2\pm\delta}$ составы сосуществующих фаз не совпадают, причем $X_V(T_{max}) < X_S(T_{max}) < X_L(T_{max})$, а для второго арсенида – $ZnAs_2$ $X_L(T_{max}) < X_S(T_{max}) < X_V(T_{max})$. Из-за низкого давления область фазового перехода в $Zn_3As_{2\pm\delta}$ проанализирована лишь качественно. Главной особенностью фазового α - β перехода в Zn_3As_2 , происходящего в области составов не превышающей 0.01 ат.%, является сохранение соотношения $X_\beta < X_\alpha$ во всем интервале температур и давлений, что, по-видимому, свидетельствует о его инконгруэнтном характере. Проведенное тензиметрическое сканирование области гомогенности β - Zn_3As_2 позволило установить взаимнооднозначное соответствие состава нестехиометрического кристалла, температуры, давления и состава пара, используя метод «пересечений». В результате построены изотермы парциальных давлений, рассчитаны изоконцентраты и парциальные свойства компонентов. Полученные зависимости активностей компонентов от состава проанализированы с точки зрения возникновения дефектов в кристалле. Показано, что поведение активностей отвечает адекватно модели образования вакансий и внедрения мышьяка. Результаты определения максимальной растворимости компонентов приведены в табл.1 и на рис.3. Максимальная растворимость цинка мало меняется с температурой и составляет $\sim 10^{-2}$ ат.%, тогда как растворимость мышьяка достигает максимума (~ 0.08 ат.%) при

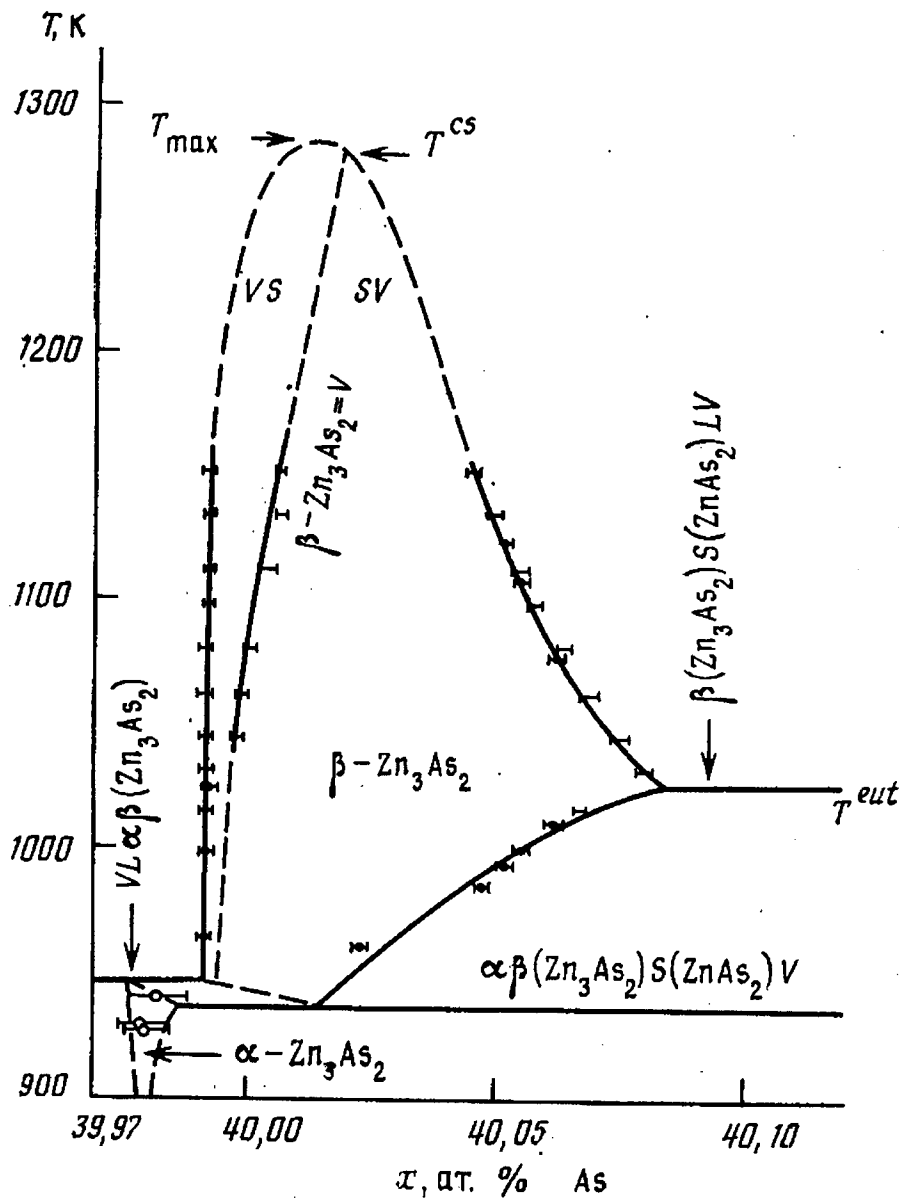


Рис.3. T - X проекция области гомогенности $Zn_3As_{2\pm\delta}$

эвтектической температуре, а при дальнейшем повышении температуры носит ретроградный характер. Оценка составов кристалла вдоль линии конгруэнтной сублимации показала, что линия $S(\beta-Zn_3As_{2\pm\delta})=V$ не является изоконцентратой и с повышением температуры кристалл и пар в равновесии $S=V$ обогащаются мышьяком. Термодинамика сублимации арсенидов цинка изучена с учетом рассмотренных в главе 1 особенностей применения метода статической тензиметрии для исследований нестехиометрических кристаллов и получены стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_m^0(\beta-Zn_3As_{2\pm\delta}, 298.15 \text{ K}) = -103.0 \pm 8.0 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_f H_m^0(ZnAs_{2\pm\delta}, 298.15 \text{ K}) = -56.1 \pm 4.0 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 1. Максимальная растворимость компонентов в $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_{2\pm\delta}$
($S\text{-Zn}_3\text{As}_2$, $S_1\text{-ZnAs}_2$).

Растворимость цинка			Растворимость мышьяка			
T, K	$P(VLS),$ кПа	$X_S(VLS),$ ат.%	$P(SLV),$ кПа	$X_S(SLV),$ кПа	$P(SS_1V),$ кПа	$X_S(SS_1V),$ кПа
960					19.93	40.022
964	6.39	39.9925				
985					38.60	40.045
994					49.26	40.052
998	10.16	39.9924				
1002					59.92	40.055
1012					76.79	40.062
1024	14.25	39.9929				
1045	19.57	39.9914	111.58	40.0748		
1062	23.98	39.9915	95.83	40.0696		
1078			83.19	40.0620		
1081	39.58	39.9917	81.90	40.0643		
1098	35.69	39.9919	71.17	40.0595		
1108			68.53	40.0550		
1115	42.50	39.9920	62.45	40.0551		
1125			60.00	40.0520		
1135	52.33	39.9922	53.44	40.0497		
1152	62.11	39.9924	47.01	40.0454		

Глава 3. Моновариантные и невариантные равновесия в системе Ba-Cu-O_2 и кислородная нестехиометрия фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. В первой части этой главы приведены экспериментальные результаты тензиметрического исследования равновесий в системе Ba-Cu-O_2 в интервале температур 1000-1250 К и давлений кислорода 0.1-0.83 кПа при соотношении $\text{Ba}:\text{Cu}=1:3$. На основе полученных данных и анализа литературных сведений на P - T проекции (давление кислорода 0.1-83 кПа и температура 1000-1250 К) обнаружены моновариантные равновесия

$S(012)S(011)S(CuO)V$, $S(011)LS(CuO)V$, $S(012)LS(011)V$, $S(012)S(CuO)LV$, $S(Cu_2O)LS(CuO)V$, где $S(011)-BaCuO_{2+\delta}$, $S(012)-BaCu_2O_2$; определены P - T координаты точек невариантных равновесий $S(012)LS(011)S(CuO)V$ ($T=1108$ К, $p=1.58$ кПа) и $S(012)S(Cu_2O)LS(CuO)V$ ($T=1113$ К, $p=0.74$ кПа); экспериментально построен фрагмент $p(O_2)$ - T проекции тройной системы $BaO-Cu-O_2$ при соотношении компонентов $Ba:Cu=1:3$, а также схема $p(O_2)$ - T проекции системы $BaO-Cu-O_2$ в более широком диапазоне температур и давлений для составов обогащенных медью. Эти сведения полезны для интерпретации данных по фазовым равновесиям в системе $Y-Ba-Cu-O_2$. В этой системе, как известно, образуется сложный сверхпроводящий оксид $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. В следующей части этой главы описано использование статической тензиметрии и метода «пересечений» для изучения широкой области гомогенности по кислороду $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Установлено, что исследуемое равновесие $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ – кислород полностью обратимо как при нагревании, так и охлаждении. Это означает, что исследуемая фаза является устойчивой в температурно-временных условиях тензиметрического опыта независимо от кристаллической модификации. При тензиметрических измерениях не было обнаружено понижений вариантности равновесий, которые могли бы свидетельствовать о существовании в области изменения индекса кислорода $0 < x < 1$ дискретных фаз постоянного состава или узкой протяженности. Практически на всех тензиметрических кривых имеется слабовыраженный перегиб, обусловленный хорошо известным фазовым переходом орторомбической модификации в тетрагональную. В табл.2 приведены зависимости парциального давления кислорода от температуры для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при постоянном значении x – изоконцентраты, которые представляют пути равновесного нагревания или охлаждения образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с заданным содержанием кислорода. Наклон изоконцентрат в координатах $lg p(O_2) - T$ определяется величиной парциальной энтальпии кислорода, оценка значений которой приведена в табл.2. Отметим, что величины парциальных энтальпий кислорода, найденные с помощью динамических методов, как правило, выше, чем полученные в равновесных условиях из измерений давления пара. Приводятся аналитические выражения для изотерм (p - X проекция). Изобары области кислородной нестехиометрии $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ показаны на рис.4. При повышении и понижении температуры индекс кислорода

Таблица 2. Изоконцентраты парциального давления кислорода $\lg[p(O_2), \text{Па}] = A - B/T$ и парциальная молярная энтальпия смешения кислорода.

Индекс кислорода	A	B	Интервал T, K	$-\Delta H_v(O_2),$ кДж/моль
6.30	$11.56 \pm 0.62^{*)}$	7953 ± 695	940-1205	152
6.35	11.02 ± 0.79	7054 ± 851	900-1175	135
6.40	11.34 ± 0.45	7143 ± 469	870-1130	137
6.45	11.60 ± 0.45	7155 ± 445	850-1075	137
6.50	11.92 ± 0.43	7223 ± 406	830-1040	138
6.55	12.82 ± 0.38	7812 ± 350	800-1000	150
6.60	13.05 ± 0.38	7777 ± 338	790-960	149
6.65	13.15 ± 0.36	7651 ± 312	770-925	146
6.70	13.83 ± 0.52	8034 ± 439	760-910	154
6.75	13.65 ± 0.93	8179 ± 765	730-875	147
6.80	13.45 ± 1.05	7271 ± 831	700-845	139
6.85	13.80 ± 1.08	7231 ± 804	680-790	139
6.87	13.87 ± 0.81	7155 ± 581	670-760	137
6.90	12.50 ± 0.67	5949 ± 452	625-720	114
6.95	12.61	5832	625-680	112

**) приведенные величины погрешностей относятся лишь к коэффициентам линейной регрессии.*

стремится к предельному для каждой изобары значению, которое слабо зависит от давления. Изобары характеризуют изменение содержания кислорода в образце при его охлаждении в равновесных условиях при заданном парциальном давлении кислорода. Они могут быть использованы для определения температуры отжига и закалки с целью получения препаратов с заданным кислородным индексом. Особое значение имеет изобара при парциальном давлении кислорода 21.28 кПа (0.21 атм), которая соответствует изменению индекса кислорода при нагревании $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на воздухе.

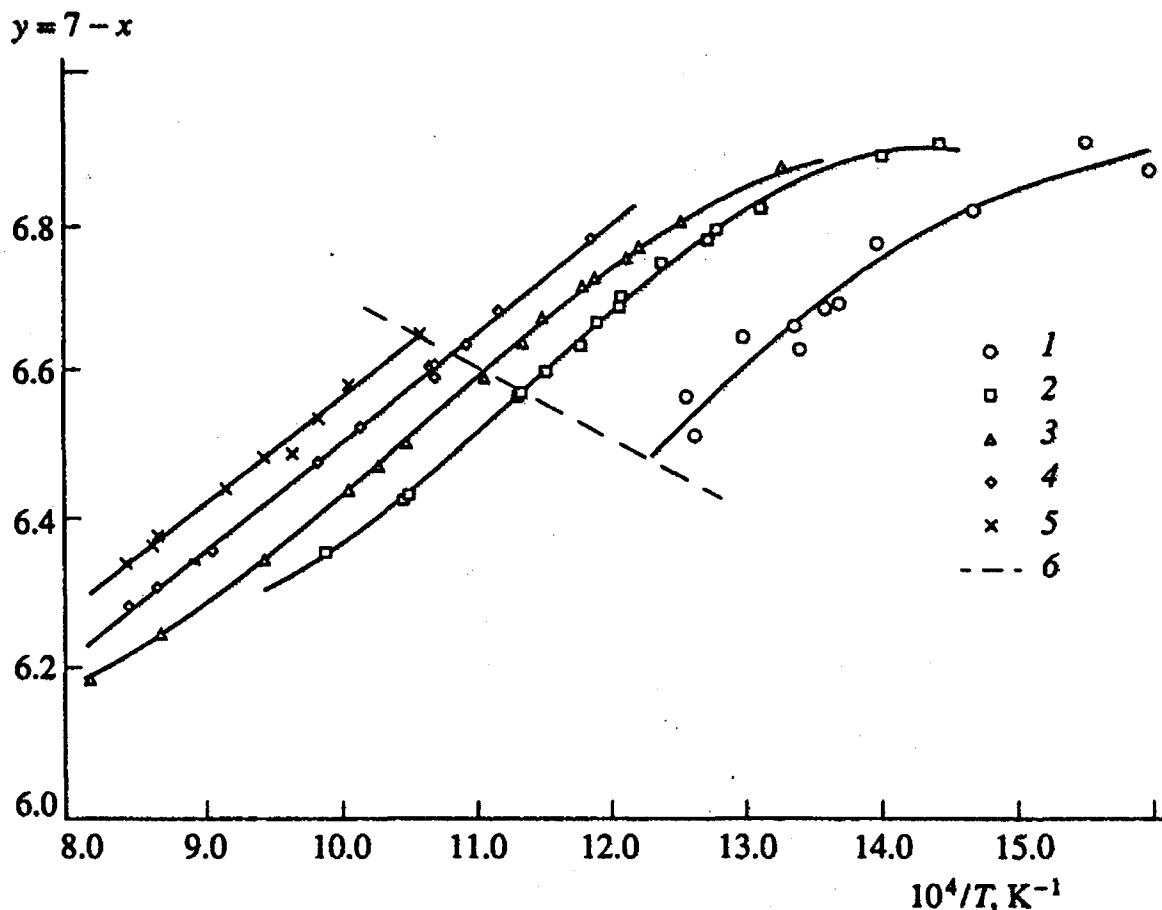


Рис. 4 Изобары области кислородной нестехиометрии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

1.01 (1), 10.13 (2), 21.28 (3), 50.66 (4), 101.33 (5) кПа; 6-фазовый переход.

Глава 4. Теллуриды кадмия и цинка. В первой части главы представлены результаты первых прямых измерений общего давления пара в системе кадмий–теллур, выполненные до температуры плавления теллурида кадмия и давлений до ~170 кПа. Эти измерения положены в основу построения P - T - X фазовой диаграммы и определения отклонений от стехиометрии. P - T проекция приведена на рис. 5. Вид P - T проекции соответствует общепринятому, однако имеются отличия в деталях, имеющих принципиальное значение для определения условий кристаллизации. Важной особенностью P - T проекции является существование максимума давления в равновесии пар-жидкость-кристалл VLS и двух температурных экстремумов в равновесии кристалл-жидкость-пар SLV с координатами $P_{\text{max}} = 161 \text{ мм Hg}$ (214 кПа) при $T = 1231 \text{ К}$

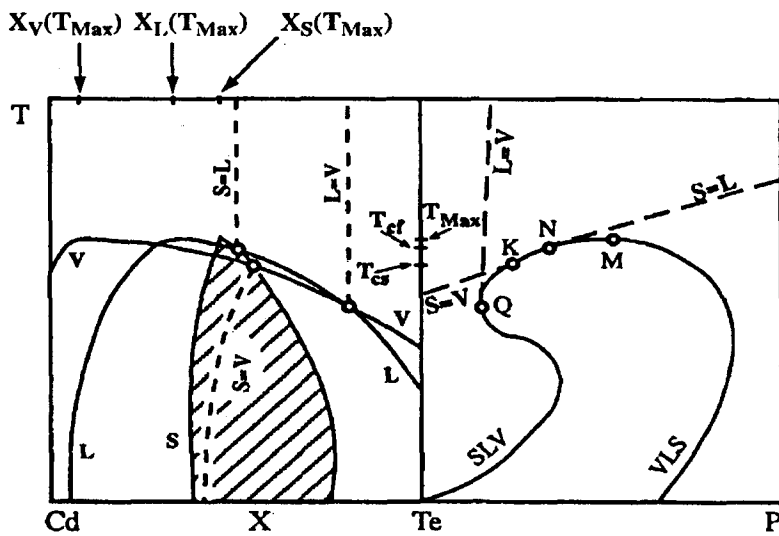
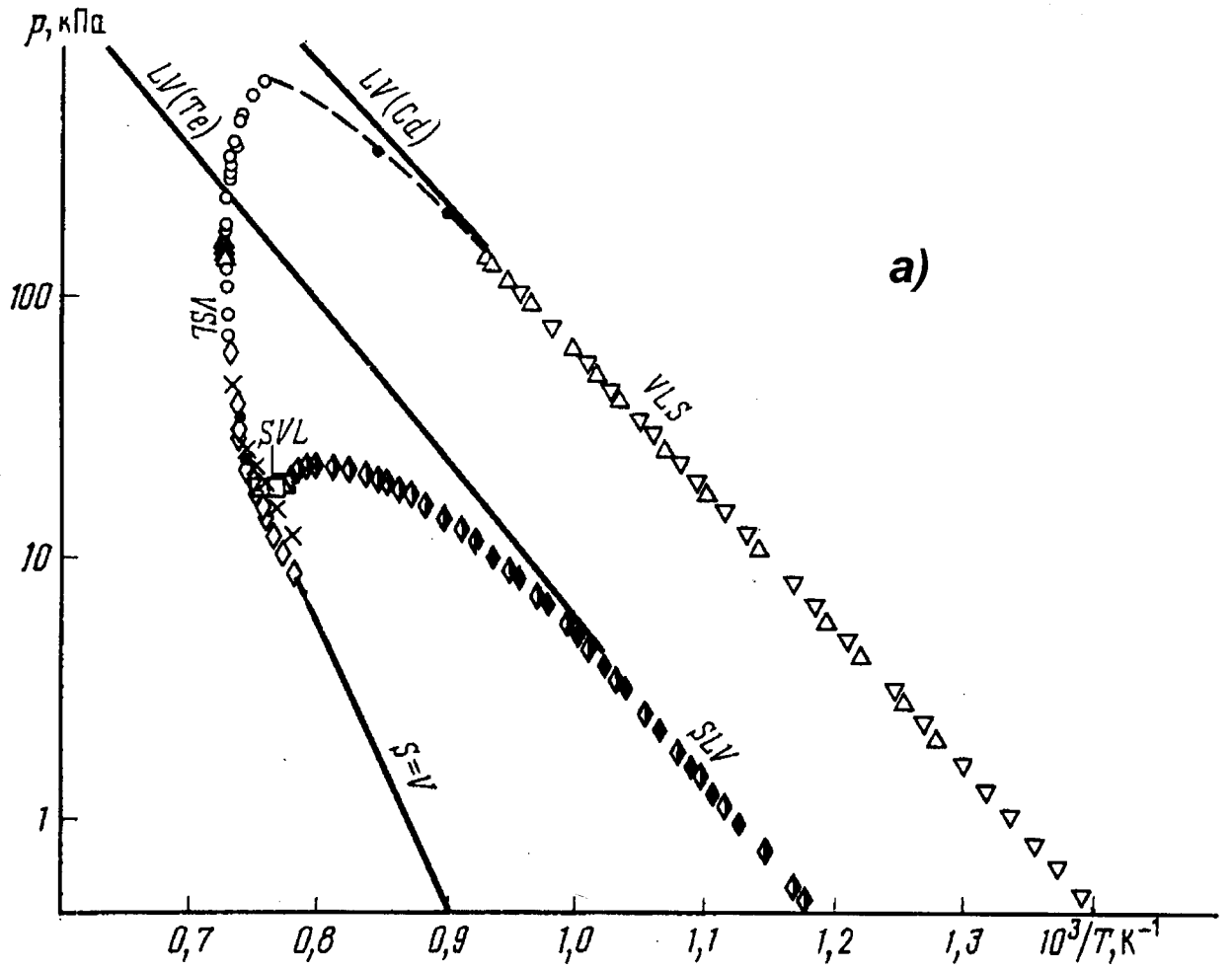


Рис. 5 P - T проекция системы кадмий-теллур (а) и T - X и P - T схема области плавления теллурида кадмия (б)

и $P_{min}=135$ мм Hg (17.3 кПа) с температурой $T=1305$ К. Моновариантные линии равновесий VLS и SLV при низкой температуре практически совпадают с величинами давления насыщенных паров чистых компонентов кадмия при $T<900$ К и теллура $T<890$ К. Концентрационный порядок следования фаз в нонвариантных равновесиях – эвтектиках со стороны кадмия и теллура – позволяет сделать предположение о существовании трех конгруэнтных процессов в данной системе: конгруэнтного плавления $S=L$, конгруэнтной сублимации $S=V$ и конгруэнтного испарения жидкости $L=V$ (рис.5). Начало этих конгруэнтных процессов расположено на P - T кривой моновариантных равновесий VSL - VLS - VSL - SVL - SLV в условнононвариантных точках N, K, Q . Наклон линии $S=L$ определяется положительным барическим коэффициентом плавления теллурида кадмия $\partial T/\partial P$ и ее начало не совпадает с максимумом температуры. Линия $S=L$ касается моновариантной кривой в точке N с температурой T_{cf} , расположенной в области богатых теллуром составов по отношению к $X_s(T_{max})$. Из взаимного расположения линии моновариантного равновесия и максимума температуры плавления следует, что линия $S=V$ касается VSL в точке K при температуре T_{cs} в области составов теллурида кадмия, насыщенных теллуром относительно $X_s(T_{max})$. Из измерений следует, что T_{cs} ниже T_{max} на ~40 К. Линия $L=V$ является азеотропой с минимумом давления. Эта линия касается моноварианты в точке Q с температурой T_{cv} также в области обогащенных теллуром составов. Из этого следует, что составы равновесных фаз при температуре максимального плавления T_{max} концентрационно расположены следующим образом $X_v < X_L < X_s$, а в точках конгруэнтных процессов $X_{cf} < X_{cs} < X_{cv}$, если X измерять в ат.% Te . С помощью изобарных и изотермических сечений рассмотрены пути равновесной кристаллизации теллурида кадмия. Применение метода пересечений позволило показать, что для расчета состава пара, парциальных давлений компонентов и сопряженного с ними состава нестехиометрического кристалла вполне допустимо использование предположения о постоянстве свободной энергии Гиббса в пределах узкой области гомогенности при постоянной температуре:

$$\Delta G_T = RT \ln[a(A)a(B)^\alpha] = const, \quad \text{где } \alpha = x_s/(1-x_s) \quad (8)$$

Расчет состава пара вдоль линий моновариантных равновесий позволил определить максимальную растворимость компонентов (рис.6 и табл.3).

Растворимость кадмия не превышает 0.005 ат.%, а растворимость теллура достигает максимума при эвтектической температуре ~ 0.014 ат.%. В табл. 3 приведены значения максимальной растворимости компонентов, полученные из точек излома тензиметрических кривых, для каждой из них определен доверительный интервал. Значения максимальной растворимости, для которых доверительный интервал отсутствует, получены экстраполяцией изотерм парциальных давлений компонентов к соответствующим моновариантным равновесиям. Оценены равновесные составы кристалла и пара в точках $S=V|_{T=const}$ конгруэнтной сублимации изотермического сечения. Эти составы не отвечают стехиометрическому соотношению и с ростом температуры смещаются в сторону более богатых теллуrom. Пересечение линий составов солидуса и пара позволяет определить точку начала конгруэнтной сублимации $S=V$ (рис.5) и ее координаты (последняя строка табл.3): 1324.2 К, 149 мм Hg (19.87 кПа), $X_S=X_V = 50.0022$ ат.% Te. Температура начала конгруэнтной сублимации отличается от максимальной температуры плавления 1364.7 К на 40 К. Температура начала конгруэнтного испарения $L=V \sim 1281.2$ К также располагается значительно ниже максимальной, составы жидкости и пара составляют ~ 56 ат.% Te. Изоконцентраты парциальных давлений и парциальные термодинамические свойства компонентов CdTe приведены в табл.4.

Данные по изучению максимальной растворимости компонентов в теллуриде кадмия были использованы для **VP-фазового анализа** 30 образцов поликристаллического теллурида кадмия, полученных компанией 5N Plus (Канада), с целью определения оптимальных условий синтеза стехиометрического теллурида кадмия. Показано, что разработанный метод позволяет определить фазовый и компонентный состав образцов с точностью не хуже ~ 0.001 ат.%, что превышает точность методов аналитической химии и РФА по крайней мере на два порядка.

В следующем разделе этой главы представлены экспериментальные исследования P - T проекции системы Zn -Te и оценка максимальной растворимости компонентов теллуриде цинка. P - T проекция по результатам наших измерений давления пара представлена на рис.7. Равновесие VLS соответствует моновариантному равновесию пар+цинксодержащая жидкость+насыщенный цинком теллурид цинка.

Таблица 3. Область гомогенности CdTe (1 мм Hg = 133.322 Па).

T, K	P, мм Hg	X _S , ат.% Te	X _V , ат.% Te
Растворимость кадмия			
679.3	3.6	50.0002 ± 0.0002	0
819.6	33.5	50.0001 ± 0.0001	0
864.1	68.2	49.9990 ± 0.0001	0
871.3	76.3	49.9983 ± 0.0006	0
900.8	119.1	49.9990 ± 0.0001	0
939.7	209.0	49.9994 ± 0.0002	0
969.4	316.3	49.9991 ± 0.0002	0
992.0	429.5	49.9967 ± 0.0003	0
1073.1	1100	49.9966	0
1123.2	1800	49.9946	0
1173.2	2400	49.9957	0
1223.2	2850	49.9957	0
Растворимость теллура			
945.5	17.5	50.0006 ± 0.0001	99.9
1016.6	42.2	50.0036 ± 0.0001	99.9
1046.9	59.1	50.0055 ± 0.0004	99.9
1073.2	74	50.0071	
1076.0	77.6	50.0073 ± 0.0001	99.8
1094.1	90.3	50.0092 ± 0.0003	99.9
1103.3	97.4	50.0098 ± 0.0001	99.7
1121.0	110.8	50.0138 ± 0.0007	99.6
1123.2	111.0	50.0138	
1173.2	141.0	50.0135	
1223.2	148.0	50.0082	
1243.1	159.7	50.0087 ± 0.0008	96.5
1282.2	147.9	50.0050 ± 0.0010	96.0
1285.5	146.3	50.0047 ± 0.0015	90.8
1301.0	137.9	50.0044 ± 0.0030	85.6
1312.0	131.0	50.0038 ± 0.0040	77.7
1359.4	549.0	50.0034 ± 0.0006	2.0
1361.8	654.2	50.0013 ± 0.0004	0.8

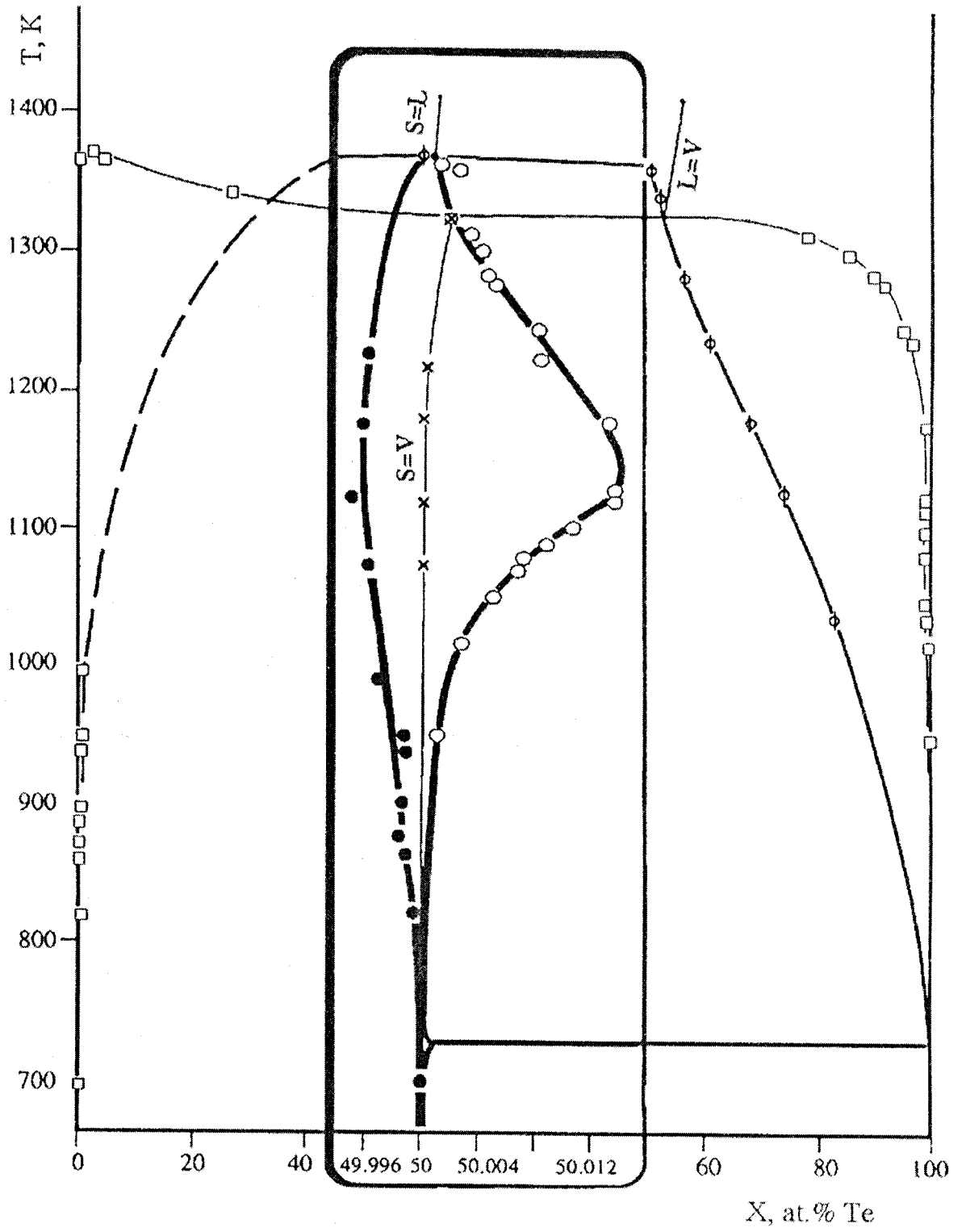


Рис.6 Область гомогенности теллурида кадмия

Таблица 4. Парциальные давления $\log p_i(\text{мм Hg}) = A(i) - B(i) \cdot 10^3/T$, парциальные молярные энтальпии $H_m(i)$ (кДж/моль) и энтропии $S(i)$ (Дж/Моль*К) $\text{CdTe}_{1 \pm \delta}$, (1 мм Hg=133.322 Па)

X_S , ат.%Te	$A(\text{Cd})$	$B(\text{Cd})$	$H_m(\text{Cd})$	$S_m(\text{Cd})$	$A(\text{Te}_2)$	$B(\text{Te}_2)$	$H_m(\text{Te}_2)$	$S_m(\text{Te}_2)$
Равновесие SV								
50.004	16.5 ± 0.1	13.9 ± 0.1	164.5	81.0	7.9 ± 0.1	2.0 ± 0.2	-38.1	-37.4
50.005	16.3 ± 0.1	13.7 ± 0.1	160.1	77.1	8.3 ± 0.1	2.4 ± 0.1	-34.1	-33.6
50.006	16.3 ± 0.1	13.7 ± 0.1	160.3	77.8	8.3 ± 0.1	2.4 ± 0.1	-34.1	-34.0
50.007	16.3 ± 0.1	13.7 ± 0.1	160.3	77.3	8.3 ± 0.1	2.4 ± 0.1	-34.1	-33.2
50.008	16.3 ± 0.1	13.7 ± 0.1	160.8	77.2	8.2 ± 0.2	2.2 ± 0.2	-35.9	-34.7
50.009	16.4 ± 0.1	13.8 ± 0.2	162.2	79.2	8.1 ± 0.1	2.1 ± 0.1	-36.9	-35.8
50.010	16.2 ± 0.3	13.7 ± 0.4	160.3	76.5	8.4 ± 0.6	2.4 ± 0.7	-34.1	-32.8
Равновесие VS								
49.9990	8.5 ± 1.1	2.0 ± 1.1	-63.0	-72.0	24.0 ± 2.4	25.8 ± 2.4	190.3	116.6
49.9992	9.4 ± 2.0	3.1 ± 2.2	-42.0	-54.8	22.1 ± 4.0	23.5 ± 4.5	167.9	98.3
49.9994	11.5 ± 1.8	5.8 ± 2.1	9.4	-14.0	17.8 ± 3.6	18.1 ± 4.2	116.0	57.1
49.9996	12.1 ± 2.8	6.7 ± 3.3	25.7	-2.3	16.5 ± 5.3	16.3 ± 6.6	99.2	45.0
49.9998	11.7 ± 2.7	6.3 ± 3.3	18.5	-9.4	17.3 ± 5.4	17.1 ± 6.6	106.5	52.1
50.0000	11.5 ± 3.2	6.1 ± 3.7	14.2	-13.2	17.7 ± 7.5	17.5 ± 8.1	110.8	56.0
50.0002	11.4 ± 0.1	5.9 ± 0.1	10.1	-15.6	18.0 ± 0.1	18.1 ± 0.1	116.0	59.3
50.0004	112.9 ± 0.7	8.0 ± 0.8	50.3	11.9	15.1 ± 1.4	13.9 ± 1.7	75.8	31.8
50.0006	14.0 ± 1.4	9.6 ± 1.7	81.6	34.5	12.7 ± 2.9	10.6 ± 2.9	44.1	8.8
50.0008	14.4 ± 2.3	10.1 ± 2.8	91.1	40.6	12.1 ± 4.6	9.6 ± 5.5	13.5	2.6
50.0010	14.2 ± 0.9	10.0 ± 1.1	88.6	37.8	12.4 ± 1.7	9.8 ± 2.1	36.5	5.4
50.0012	14.1 ± 0.5	9.9 ± 0.7	87.2	36.1	12.6 ± 1.1	9.9 ± 1.3	38.2	7.0
50.0014	14.1 ± 0.5	9.9 ± 0.7	86.8	35.9	12.6 ± 1.1	10.0 ± 1.3	38.7	7.4
50.0016	14.1 ± 0.3	10.0 ± 0.4	88.7	36.8	12.5 ± 0.7	9.8 ± 0.8	36.8	6.2
50.0018	14.1 ± 0.5	9.9 ± 0.6	87.9	35.2	12.6 ± 1.0	9.8 ± 1.2	37.2	7.6
50.0020	14.0 ± 0.6	10.00 ± 0.7	88.8	34.9	12.6 ± 1.1	9.7 ± 1.4	36.2	7.9
Конгруэнтная сублимация								
	13.5	9.76	84.85	24.3	13.223	9.76	36.7	13.61

Экспериментальные точки кривой SLV соответствуют равновесию насыщенного теллуром теллурида цинка, жидкости на основе теллура и пара, близкого по составу к чистому теллуру. Минимуму давления отвечает равновесие $S=V$ – конгруэнтная сублимация теллурида цинка. На $P-T$ проекции также нанесены линии $Zn(LV)$ и $Te(LV)$, отвечающие давлению паров чистых компонентов. область равновесия теллурида цинка и пара ограничена линиями VLS , VSL , SVL , SLV и линией

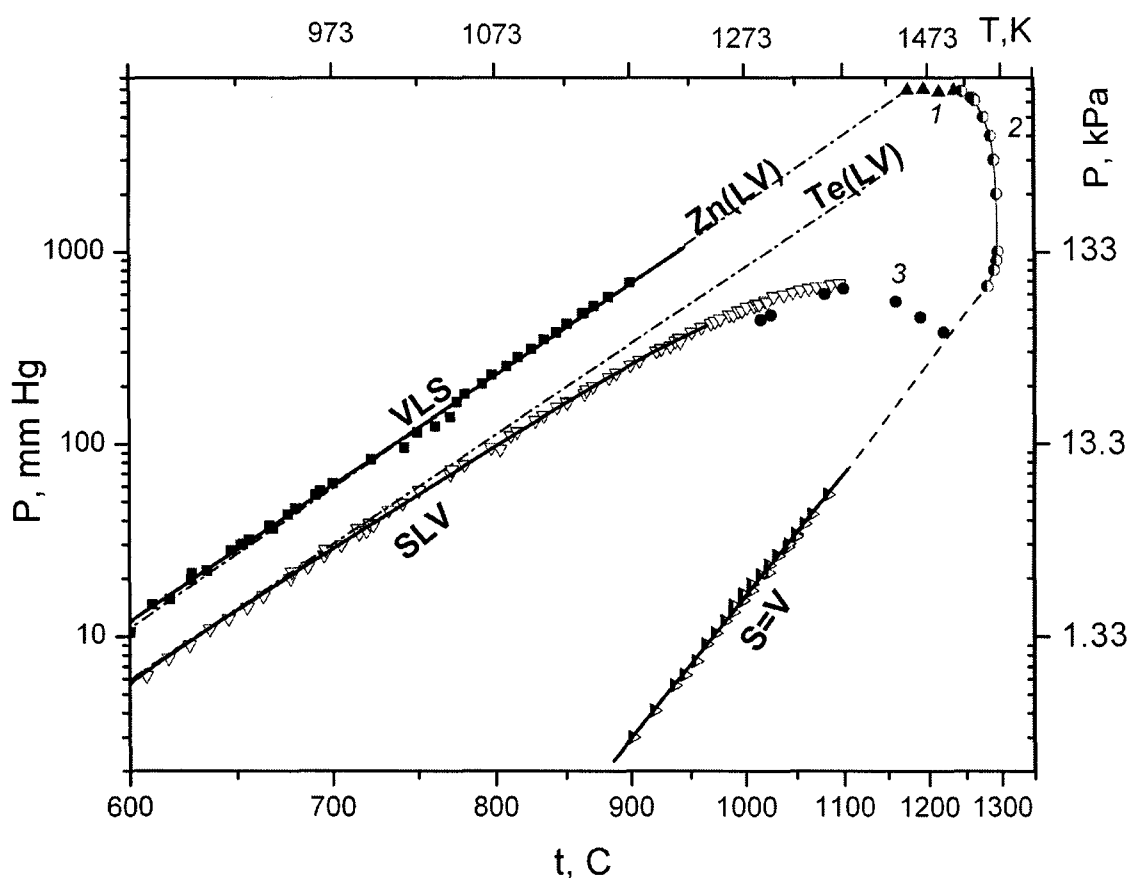
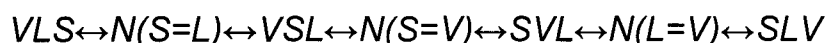


Рис.7 *P-T* проекция системы цинк-теллур
(1-3 –литературные данные)

конгруэнтной сублимации $S=V$. Давление пара в равновесии VLS измерено до 760 мм *Hg* и практически не отличается от давления пара чистого цинка. Расчеты показывают, что пар в этом равновесии является практически чистым металлом. В равновесии SLV давление пара также совпадает с давлением пара чистого теллура (а пар также представляет собой практически чистый теллур) до температуры ~ 1073 К, затем в парах появляется заметное количество цинка. Температурная зависимость давления пара SLV достигает максимума при ~ 1373 К и в паре появляется до 1 ат.% цинка при 1353 К. Геометрический анализ фазовых равновесий в системе цинк-теллур показывает следующее чередование обозначений фаз в трехфазном равновесии кристалл-жидкость-пар по мере увеличения содержания теллура:



Обозначение N соответствует условно неинвариантным точкам начала моновариантных конгруэнтных процессов. Положительное значение барического коэффициента плавления теллурида цинка позволяет сделать вывод о том, что, как и в случае теллурида кадмия, неинвариантная точка $N(S=L)$ относительно температурного максимума расположена в области более богатых теллуром составов. Таким образом, можно записать следующее расположение неинвариантных точек в P - T - X фазовом пространстве:

$$P(L=V) < P(S=V) < P(S=L) < P(T_{max})$$

$$T(L=V) < T(S=V) < T(S=L) < T_{max}$$

$$X(T_{max}) < X[T(S=L)] < X[T(S=V)] < X[T(L=V)].$$

Величину растворимости компонентов в теллуриде цинка определяли по координатам $\{P, T\}$ точек перехода из моновариантных в дивариантные равновесия ($VLS \leftrightarrow VS$ и $SLV \leftrightarrow SV$) из экспериментальных кривых давления пара от температуры. Оценку состава пара и расчет состава кристалла проводили также, как и для теллурида кадмия, полагая, что в пределах довольно узкой области гомогенности свободная энергия образования $ZnTe_{1\pm\delta}$ остается постоянной. Результаты оценки растворимости компонентов в теллуриде цинка приведены на рис. 8. Полученные результаты для интервала температуры 826-1153 К показывают, что стехиометрическое соотношение компонентов (1:1) находится вне области гомогенности, и сплав стехиометрического состава является двухфазным, содержащим металлический цинк в качестве второй фазы. Независимая проверка полученных результатов проведена расчетами по методу «пересечений» (уравнение 7). Был получено три точки пересечения в равновесии VS . В двух из них составы кристаллов равны $X_S = 50.0047$ ат.% Te при $T=963$ К и $X_S = 50.0047$ ат.% Te при $T=1051$ К. Эти точки являются также точками перехода $VLS \leftrightarrow VS$ и расчетные значения состава кристалла представляют максимальное отклонение от стехиометрии в равновесии кристалл-пар на основе цинка. Иначе – максимальную растворимость цинка в теллуриде цинка. При более высоких температурах точка пересечения получена при 1187 К, а расчетный значение состава $X_S = 50.0059$ ат.% Te . Расчеты составов кристаллов непосредственно из эксперимента с помощью уравнений

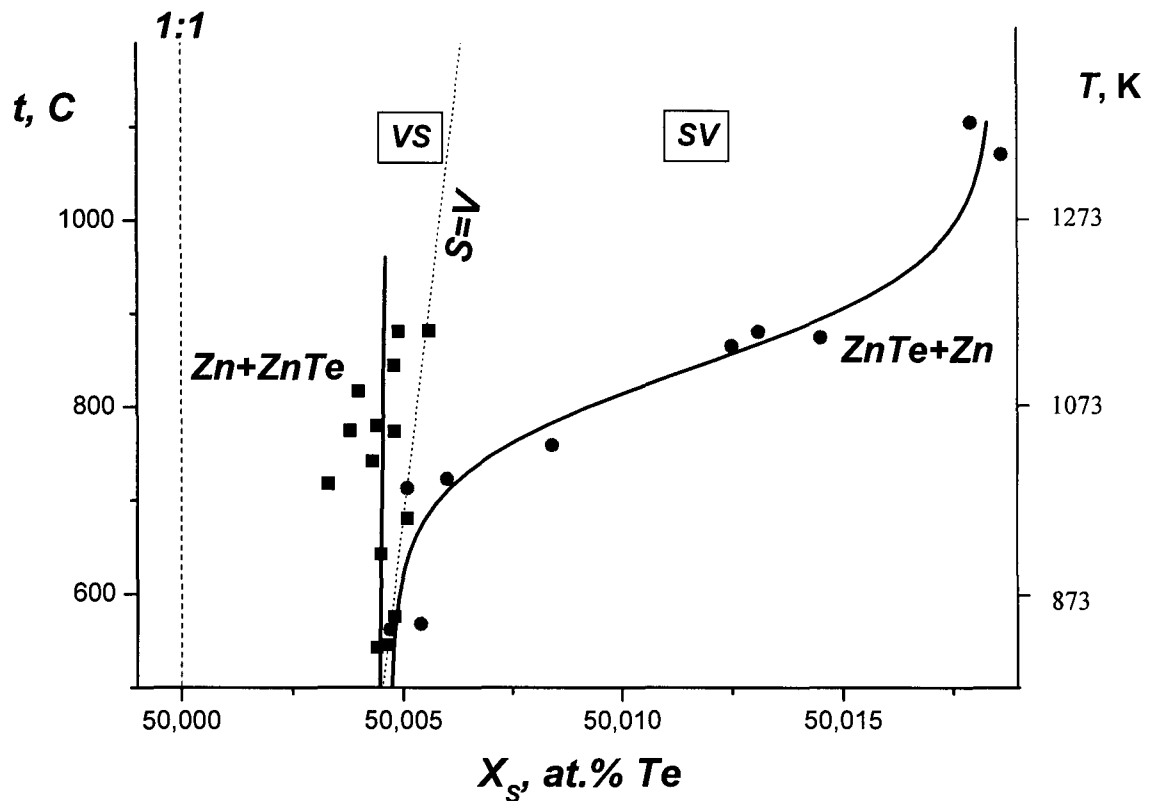


Рис.8 Область гомогенности ZnTe.

вида (1-6) показали хорошее совпадение. Для последней приведенной точки пересечения расчетный состав оказался равным 50.0058 ат.% Te.

Глава 5. Твердые растворы кадмий-цинк-теллур.

Твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$ также как и $CdTe$ – перспективные материалы для детекторов ядерного и рентгеновского излучения, материаловедение которых в последнее время быстро развивается, что должно привести к широкому практическому использованию. Твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$ образуют непрерывный ряд вдоль $CdTe$ - $ZnTe$ сечения тройной системы Cd - Zn - Te . Исследования методом Кнудсена с масс-спектральным анализом пара при $T=899$ К показали, что он состоит в основном из атомов цинка и кадмия и молекул Te_2 . В условиях кнудсеновского эксперимента соотношение $(Cd+Zn):Te=1:1$ остается постоянным во всем концентрационном интервале и сублимация по соотношению $(Cd+Zn):Te$ является **конгруэнтной**. Это позволяет рассматривать сечение $CdTe$ - $ZnTe$ как квазибинарное. Вдоль

квазибинарного разреза соотношение $Cd:Zn$ монотонно изменяется и существование конгруэнтных процессов (азеотроп) не обнаруживается, сублимация по соотношению $Cd:Zn$ носит **инконгруэнтный** характер. Определены состав и давление пара. Рассчитанные значения активности теллурида цинка характеризуются положительными отклонениями от идеальности, а теллурида кадмия – отрицательными. Величины этих отклонений примерно одинаковы и величина свободной энергии Гиббса смешения мало отличается от значений для идеального раствора. Изучение активности компонентов при максимально низкой температуре 780 К не исключают распада твердого раствора. Измерения общего давления пара для $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$ методами статической тензиметрии выполнены впервые в интервале давлений до атмосферного и температур до 1100 К при $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75, 0.80$ и 0.90 (рис.9). Измерения выполнены на максимально возможных массах образцов с минимальным содержанием второй фазы для того, чтобы изменение величины x при нагревании было незначительным. Основными элементами P - T проекции являются линии моновариантных равновесий двойных систем. Эти линии ограничивают P - T области дивариантных равновесий тройной диаграммы: VLS_{CT} и VLS_{ZT} заключают между собой P - T проекцию дивариантного равновесия VLS_{CZT} ; $VS_{CT}L$ и $VS_{ZT}L - VS_{CZT}L$; $S_{CT}VL$ и $S_{ZT}VL - S_{CZT}VL$; $S_{CT}LV$ и $S_{ZT}LV - S_{CZT}LV$. Особенностью P - T сечений диаграммы является то, что для составов $x=0.00 - 0.50$ равновесия VLS_{CZT} практически неотличимы от давления чистого кадмия. Следует предположить, что активность кадмия на границе твердого раствора близка к 1, а состав пара - практически чистый кадмий. Некоторое понижение давления наблюдается на составе 0.90 за счет появления в парах более заметных количеств цинка. Сравнение положения линий $S_{CZT}LV$ для разных сечений показывает постепенное перемещение экстремумов по давлению на этих кривых в область более высоких давлений и температур с ростом содержания цинка, одновременно происходит смещение общего минимума давления в область низких давлений. Сублимация твердого раствора во всем интервале исследований носит инконгруэнтный характер, однако существует специфическая область P - T , заключенная между моновариантными линиями $S(CdTe)=V$ и $S(ZnTe)=V$ в пределах которой сублимация происходит конгруэнтно по соотношению $(Cd+Zn):Te=1:1$. Эта

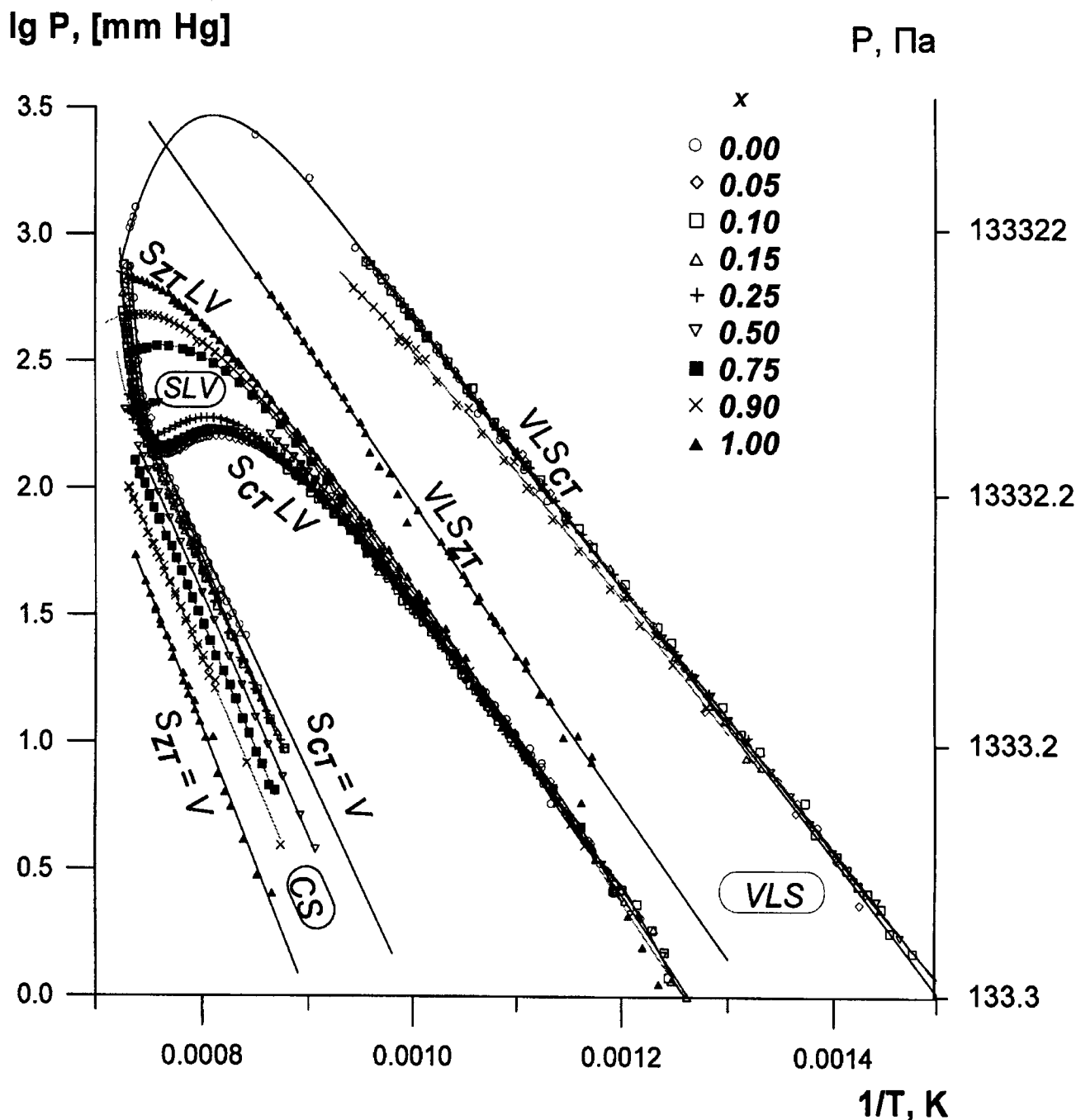


Рис.9 Экспериментальная $T-X$ проекция системы кадмий-цинк-теллур

область образована семейством линий минимального давления при постоянных значениях x . Изотермические сечения области приведены на рис.10. Видно, что пар сильно обогащен кадмием и сублимация происходит инконгруэнтно во всем интервале температур и давлений, а очистка получение кристаллов заданного состава с помощью сублимации представляет непростую задачу. Вид сечений не исключает

существования расслаивания в твердой фазе при низких температурах. Следующий раздел содержит результаты исследования нестехиометрии твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$. Задача изучения отклонений от стехиометрии в случае пара, содержащего три компонента, существенно усложняется. Нестехиометрию твердых растворов по теллуру изучали для значений $x=0.05$, 0.10 и 0.15 по точкам излома экспериментальных зависимостей давления пара от температуры. Для проведения расчетов состава пара в экспериментальных точках использовали модель идеальных растворов. На *рис.11* приведена $T-X$ проекция области существования твердого раствора $x=0.05$. Общий вид проекции аналогичен области гомогенности $CdTe$ (*рис.6*). Сильная асимметрия обусловлена тем, что растворимость теллура максимальна при температуре ~ 1173 К и составляет ~ 50.017 ат.% Те. Добавка цинка приводит к некоторому уширению области гомогенности примерно на $0.003-0.004$ ат.%. При максимальной температуре плавления в парах практически отсутствует теллур. Линия минимума давления делит область гомогенности на две части, в левой части пар содержит меньше теллура, чем кристалл, а в правой – меньше металла, чем твердая фаза. В отличие от двухкомпонентной системы, вдоль линии минимума кристалл и пар имеют одинаковый состав по соотношению $(Cd+Zn):Te$, однако, отличаются по соотношению металлов $Cd:Zn$, и кристалл содержит кадмия меньше, чем пар. $T-X$ проекции для твердых растворов $x=0.10$ и 0.15 приведены на *рис.12* и *13*. Общий вид их одинаков, увеличение содержания цинка приводит к понижению растворимости металлов, так что стехиометрическое соотношение $1:1$ располагается вне области гомогенности твердого раствора с $x=0.15$. Одновременно происходит смещение концентрационного положения линии минимума в сторону более богатых теллуrom составов и сильное увеличение максимальной растворимости теллура: ~ 50.05 ($x=0.10$) и ~ 50.10 ($x=0.15$) ат.% Те. Как и в двойных системах, линии минимального давления P_{min} также не являются линиями постоянного состава: повышение температуры сопровождается смещением минимума давления в область более богатых теллуrom составов, причем наибольшие отклонения от стехиометрии наблюдаются в области высоких температур. Проекция $p(i)-T$ области существования твердых растворов для $x=0.05$ приведены на *рис.14*. Области равновесий твердых растворов, насыщенных

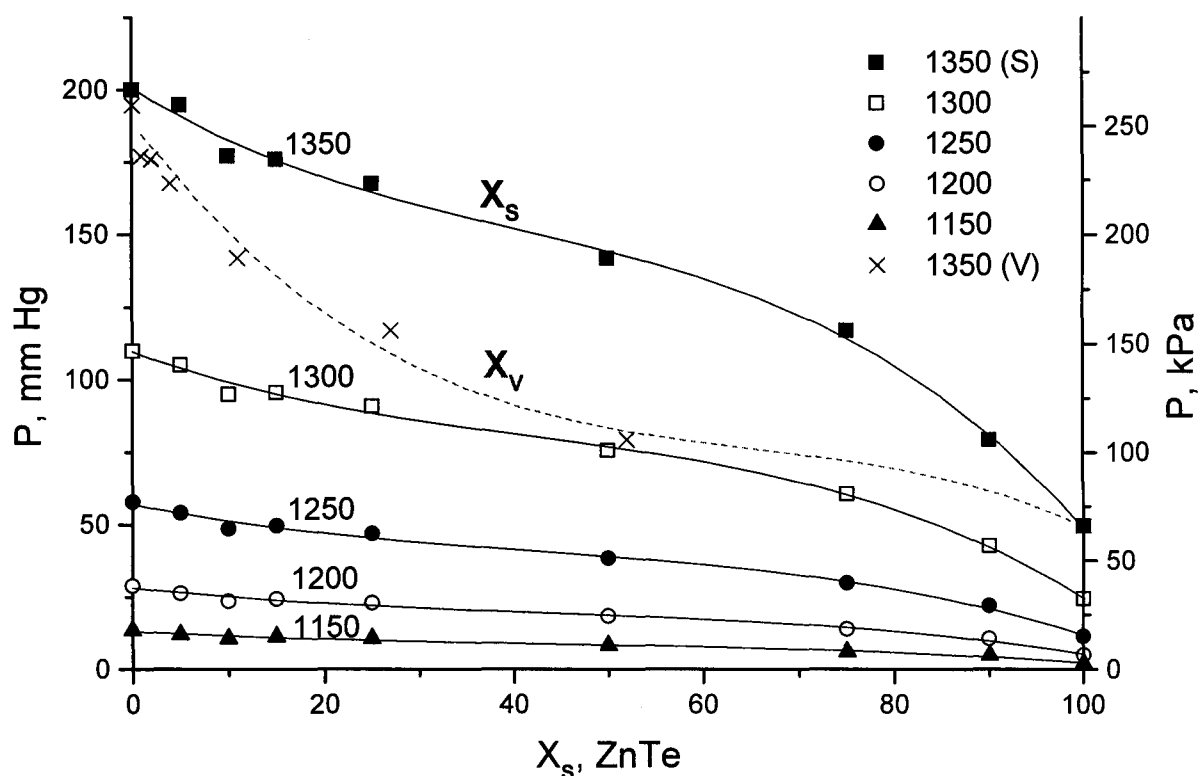


Рис.10 P - T проекция солидуса квазибинарной системы $CdTe$ - $ZnTe$ (изотермы при 1150-1350 К) и оценка равновесного состава пара для $T=1350$ К.

металлом, и пара заключены между линиями минимального давления и VLS. Области равновесий твердых растворов, насыщенных теллуром, в равновесии с паром расположены между линиями P_{min} и SLV . На проекциях нанесены линии постоянного состава – изоконцентраты парциальных давлений. Эти линии показывают пути равновесного охлаждения и отжига кристаллов твердых растворов заданного состава, а их наклон определяется парциальными энтальпиями сублимации (табл. 5). Изоконцентраты парциальных давлений компонентов получены соединением прямыми линиями точек одинакового состава (в соответствии с обычным представлением изоконцентрат в виде $\lg p_i = A_i + B_i/T$) на кривых моновариантных равновесий. Координаты $\{p(i), T\}$ этих точек определены из аппроксимационных зависимостей $T = T(X_s)$ и $p(i) = p_i(T)$ экспериментальных данных. Представление полученных данных в виде изотерм в специфических координатах $p(Cd) + p(Zn) \leftrightarrow X_s$ и

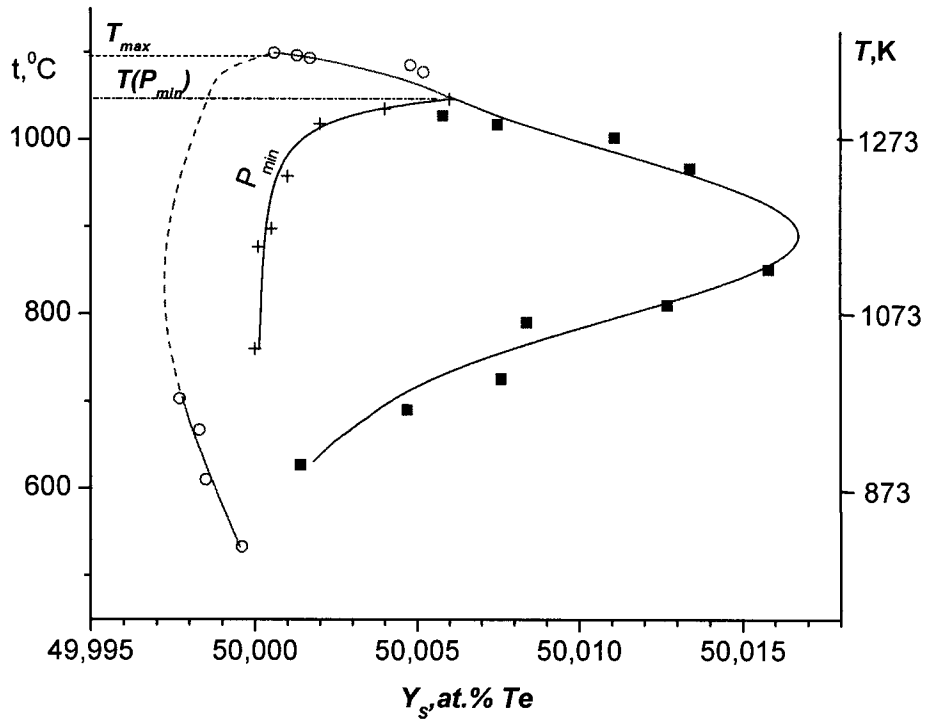


Рис.11 Область гомогенности $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}_{1\pm\delta}$

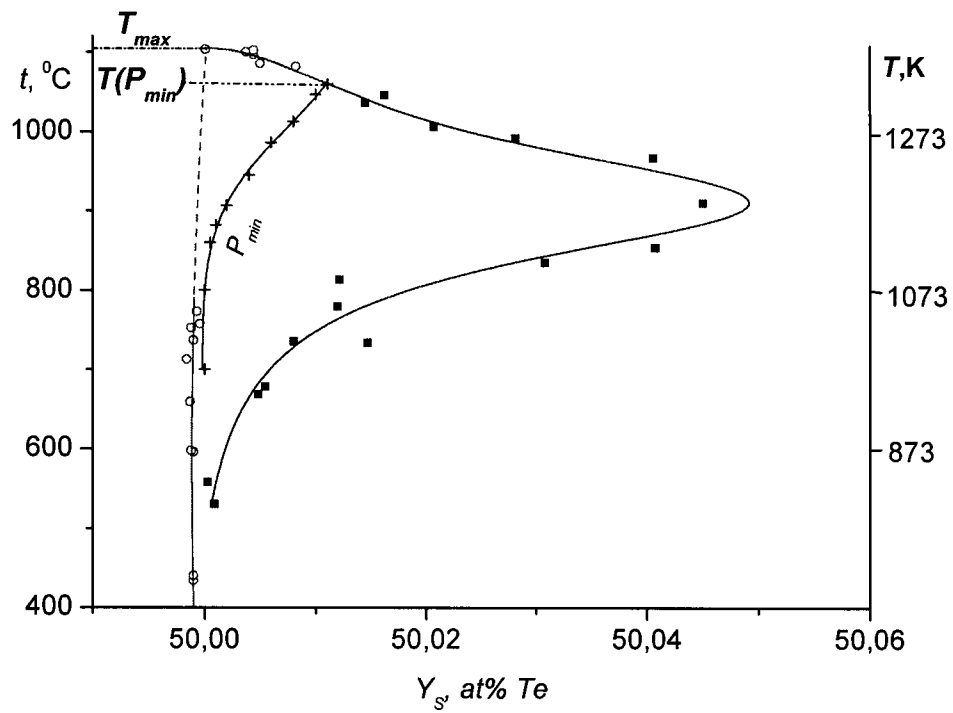


Рис.12 Область гомогенности $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}_{1\pm\delta}$.

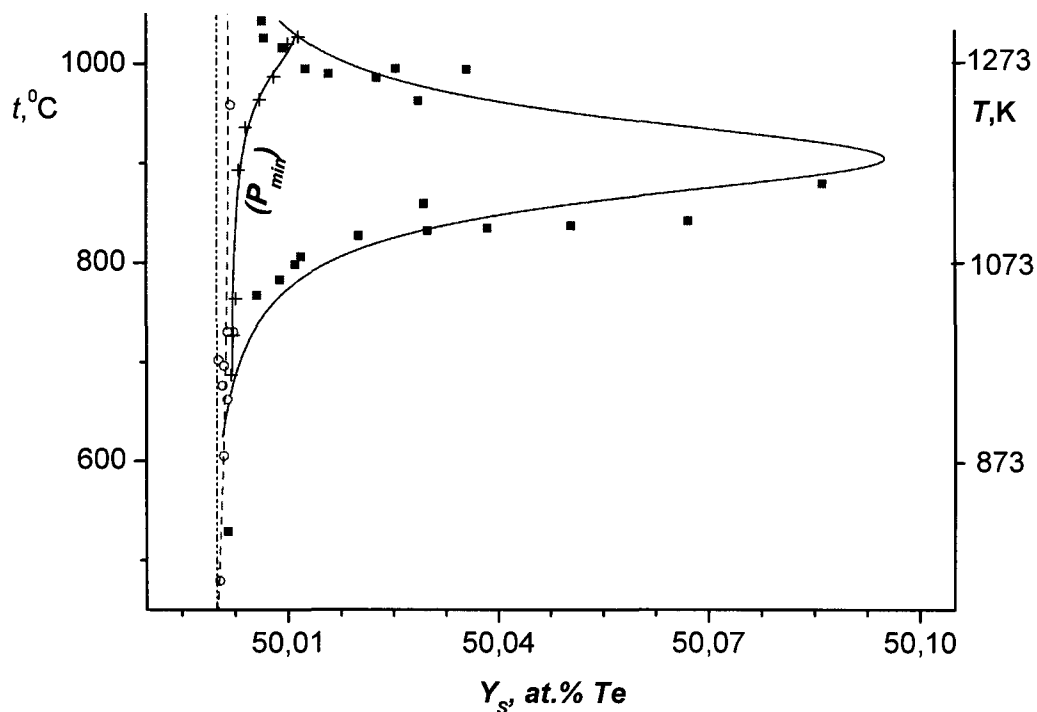


Рис. 13 Область гомогенности $Cd_{0.85}Zn_{0.15}Te_{1\pm\delta}$.

$\Sigma k_i \cdot p(Te_k) \leftrightarrow X_s$, следующих из соотношения $p(Cd) + p(Zn) \leftrightarrow X_s = \Sigma k_i \cdot p(Te_k) \leftrightarrow X_s$ для минимума давления, позволили оценить равновесные составы кристалла и пара вдоль линии P_{min} . В силу многочисленных приближений, аппроксимаций и использования модели идеальных растворов для расчета равновесных составов и парциальных давлений определить точно погрешности для расчетных величин не представляется возможным. Тем не менее, сравнение полученных данных по величине максимальных растворимостей для твердого раствора $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$ и $CdTe_{1\pm\delta}$ показывает, что эти величины не слишком отличаются, при введении цинка наблюдается вполне закономерное небольшое увеличение растворимости. Это позволяет полагать, что неопределенность расчетных значений для твердых растворов имеет тот же порядок, что и для теллурида кадмия. Независимую проверку достоверности полученных данных можно

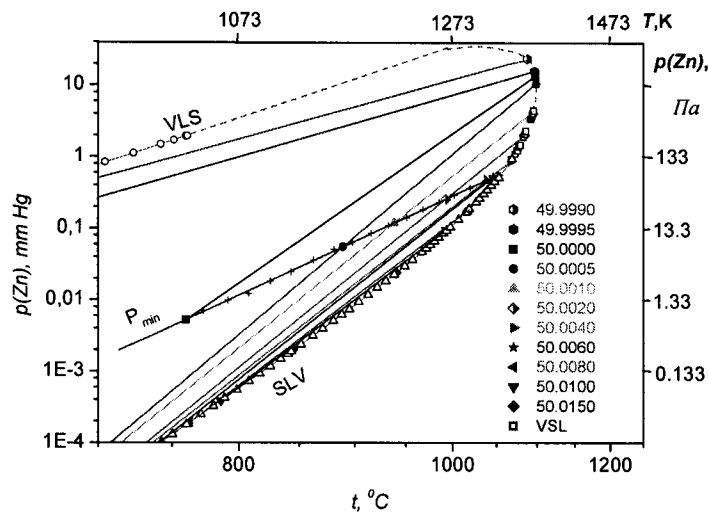
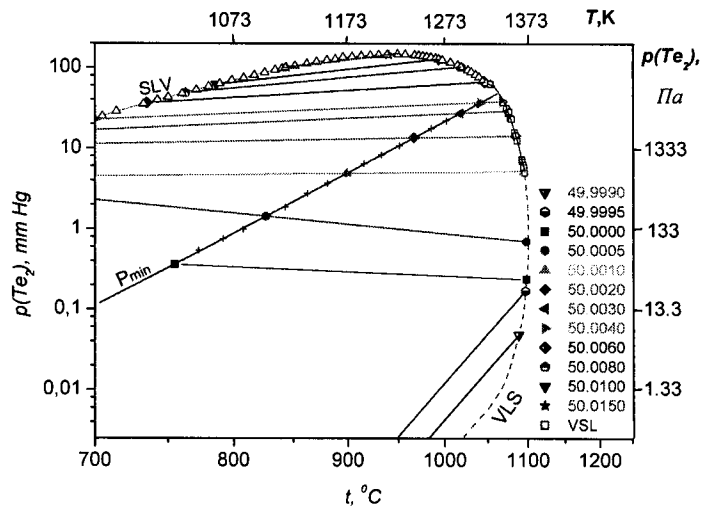
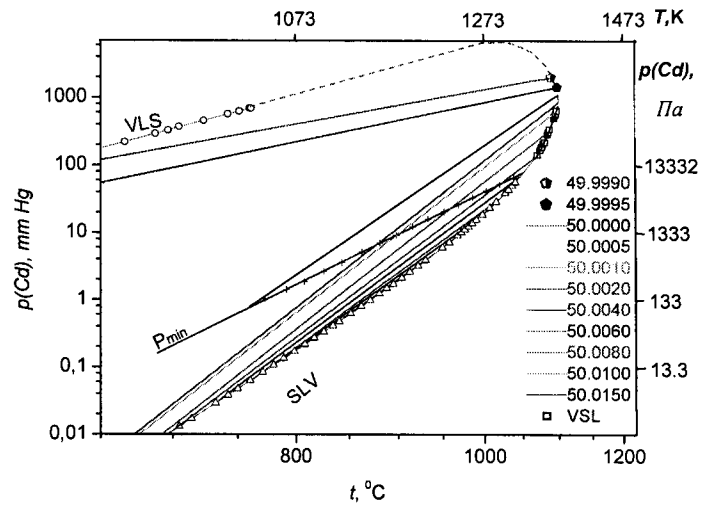


Рис. 14 $p(i)$ - T проекции солидуса твердого раствора $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}_{1\pm\delta}$.

Таблица 5. Парциальные и интегральные энтальпии сублимации

 $Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te_{1\pm\delta}$ (кДж/моль).

Парциальные				Интегральные
$X_S, \text{ ат. \% Te}$	Cd	Zn	Te_2	$Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te_{1\pm\delta}$
<i>Равновесие VS</i>				
49.9990	67.3	108.9	396.6	267.6
49.9995	65.1	113.5	396.5	265.8
50.0000	259.3	321.8	-7.0	258.9
50.0005	287.1	330.7	-33.0	272.8
50.0010	284.3	315.2	4.1	287.9
50.0020	287.7	319.2	6.8	292.7
50.0040	277.2	308.6	15.5	286.5
$H = 276.0 \pm 4.5$				
<i>Равновесие SV</i>				
50.0005	287.1	330.7	-33.0	272.8
50.0010	284.3	315.2	4.1	287.9
50.0020	287.7	319.2	6.8	292.7
50.0040	277.2	308.6	15.5	286.5
50.0060	272.9	295.6	21.6	284.8
50.0080	269.3	299.7	32.6	287.2
50.0100	265.3	296.9	39.7	286.8
50.0150	260.7	291.7	43.1	283.8
$H = 285.3 \pm 1.9$				

провести сравнением полученных средних значений интегральных энтальпий сублимации (табл.5) и вычисленных из справочных данных значений. Вычисленные из литературных данных интегральные энтальпии сублимации составляют 282.0 ± 3 , 283.7 ± 3 и 285.3 ± 3 кДж/моль для $x=0.05$, 0.10 и 0.15 соответственно. Средние значения расчетных значений интегральных энтальпий составляют 281.0 ± 3.2 , 288.9 ± 1.3 и 287.1 ± 1.5 кДж/моль, что в пределах доверительных интервалов демонстрирует удовлетворительное совпадение значений.

На основе экспериментальных термодинамических исследований P - T - X фазовых равновесий и отклонений от стехиометрии в работе определены пути решения важнейшей проблемы химии твердого тела – создания термодинамических основ направленного синтеза нестехиометрических кристаллов с летучими компонентами. Для решения этой проблемы применена специально разработанная последовательность обычных термодинамических измерений давления пара от температуры в закрытом объеме. В процессе тензиметрического эксперимента исследуемая система претерпевает фазовые превращения, обусловленные изменением температуры, давления и перераспределением компонентов между конденсированными фазами и паром. Характер изменения давления пара при этом не только позволяет судить о фазовом составе системы непосредственно при заданных значениях температуры, но и зафиксировать величины максимальных отклонений от стехиометрии. Не обладая селективностью методов аналитической химии, измерения давления пара требуют тщательной и скрупулезной подготовки, аккуратности в их проведении и индивидуального подхода к изучаемой системе. При соблюдении этих условий чувствительность тензиметрического эксперимента к фазовому и компонентному составам исследуемого образца на 2-3 порядка превышает возможности рентгенофазового анализа и современных методов аналитической химии. Предложенный метод тензиметрического сканирования позволяет с высокой точностью определять равновесные составы нестехиометрического кристалла и пара и детально исследовать отклонения от стехиометрии в кристаллических фазах концентрационной протяженностью ~ 0.1 ат.%, а метод тензиметрического VP-фазового анализа – определять компонентный состав нестехиометрических кристаллов с точностью 10^{-2} - 10^{-3} ат.%. Несмотря на то, что достижение необходимой точности и достоверности сопряжено с необходимостью проведения не одного десятка экспериментов на протяжении длительного времени, такие исследования не могут быть выполнены никакими другими методами физико-химического анализа. Результаты тензиметрических исследований P - T - X фазовых равновесий имеют не только практическое значение для определения путей синтеза нестехиометрических кристаллов заданного состава, но и познавательный интерес, позволяя изучать, например, такие тонкие

эффекты фазовых равновесий, как температурные зависимости составов, отвечающих минимуму давления. И, наконец, в работе определены основные экспериментальные принципы изучения двойных с двумя и тройных систем с тремя летучими компонентами методами статической тензиметрии.

ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ содержания и последовательности изучения гетерогенных равновесий методами давления пара с целью создания физико-химических основ направленного синтеза нестехиометрических кристаллов с летучими компонентами.
2. На основе анализа аналитических и геометрических представлений о фазовых равновесиях двойных систем в P - T - X фазовом пространстве предложен способ прямого определения состава нестехиометрического кристалла в равновесии с паром произвольного состава (метод «пересечений») и метод тензиметрического сканирования VPS (Vapor Pressure Scanning), позволяющий исследовать отклонения от стехиометрии в кристаллах. Показано, что с помощью статического метода измерения давления пара можно исследовать соединения с узкими и широкими областями гомогенности, а точность определения состава в зависимости от экспериментальных условий может достигать значений 10^{-3} - 10^{-4} ат. %. Для решения задачи определения с высокой точностью ($\sim 10^{-3}$ ат.%) фазового и компонентного состава матрицы синтезированных кристаллов предложен метод VP - фазового анализа, а для создания в кристалле необходимых отклонений от стехиометрии - способ « VP -уравновешивания» состава.
3. Рассмотрена сублимация нестехиометрических кристаллов в замкнутом объеме и определены условия изучения термодинамических свойств этих соединений методом статической тензиметрии. Выполнены исследования P - T - X равновесий и областей гомогенности кристаллов в полупроводниковых и оксидной системах. В геометрических, аналитических и цифровых представлениях установлена взаимная связь между температурой, давлением, равновесными составами и термодинамическими свойствами нестехиометрических кристаллов, определяющая научные основы их направленного синтеза.

4. Экспериментально исследованы P - T - X фазовые равновесия в системе Zn - As . Получены линии моновариантных равновесий и определены координаты нонвариантных точек на P - T проекции. Построены изобарные и изотермические сечения и рассмотрены особенности P - T - X фазовых равновесий в системе с отрицательными барическими коэффициентами плавления соединений $\partial P/\partial T$. Показано существование азеотропа в области равновесий жидкость-пар с отрицательными отклонениями от идеальности и его влияние на общий вид P - T проекции. Изучен фазовый $\alpha \leftrightarrow \beta$ переход в Zn_3As_2 и установлен его инконгруэнтный характер. Очерчены P - T области существования Zn_3As_2 и $ZnAs_2$ и методом VPS определена максимальная растворимость компонентов в Zn_3As_2 . Показано, что Zn_3As_2 сублимирует конгруэнтно, линия минимума давления $S=V$ не является изоконцентратой. Построены изотермические сечения области гомогенности Zn_3As_2 и рассчитаны парциальные термодинамические функции смешения. Определены изоконцентраты парциальных давлений компонентов. Анализ дефектной структуры β - Zn_3As_2 показал, что отклонения от стехиометрии можно описать моделью образования вакансий и внедрения атомов мышьяка. Исследована термодинамика сублимации арсенидов цинка и определены энтальпии их образования.

5. Проведены измерения зависимости давления кислорода от температуры в системе Ba - Cu - O_2 . Экспериментально идентифицировано пять моновариантных и два нонвариантных равновесия. С использованием метода VPS изучена протяженная область кислородной нестехиометрии $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. В аналитическом и графическом видах представлены изоконцентраты, изотермы и изобары области кислородной нестехиометрии и определены значения парциальной энтальпии смешения кислорода в области температур 650-1200 К и давлений 1-101.3 кПа.

6. Впервые выполнены прямые измерения общего давления пара в системе Cd - Te . Построены линии моновариантных равновесий, изотермические и изобарные сечения, рассмотрены особенности кристаллизации теллурида кадмия. С помощью метода VPS изучена область гомогенности кристаллического $CdTe$ и определены максимальные отклонения от стехиометрии. В координатах парциальные давления компонентов - состав построены изотермические сечения

области равновесий $CdTe$ -пар и определен состав кристалла и пара на линии конгруэнтной сублимации $S=V$. Показано, что состав, отвечающий конгруэнтной сублимации, не является постоянным и при повышении температуры обогащается теллуром. Соединение при повышении температуры перестает конгруэнтно сублимировать за ~ 40 К до максимальной температуры плавления. При температуре на ~ 80 К ниже максимальной температуры плавления в области равновесий жидкость-пар появляется азеотроп с отрицательными отклонениями от идеальности. Определены изоконцентраты парциальных давлений компонентов, построены $p(i)-T$ проекции системы и определены парциальные термодинамические свойства компонентов.

7. Измерено общее давление пара в системе цинк-теллур. $P-T$ проекция построена до температуры ~ 1370 К, общий тип $P-T-X$ равновесий аналогичен системе $Cd-Te$. Проведена оценка максимальной растворимости компонентов и показано, что однофазная область равновесия кристаллического теллурида цинка и пара не включает в себя рациональный состав, располагаясь в области более богатых теллуром составов.

8. Методами давления пара изучена трехкомпонентная система кадмий-цинк-теллур с тремя летучими компонентами. Экспериментально изучено изменение $P-T$ проекции при увеличении содержания цинка. Сублимация происходит инконгруэнтно, однако существует область равновесий кристалл-пар, где сублимация происходит конгруэнтно по соотношению $(Cd+Zn):Te=1:1$. Эта область изучена в квазибинарном приближении, построены ее изотермические и изобарные сечения, вид которых не исключает расслаивания твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$ при низких температурах (< 600 К). С использованием модели идеальных растворов рассчитаны парциальные давления компонентов равновесного пара и построены $p(i)-T$ проекции равновесий кристалл-пар для сечений $x=0.05$, 0.10 и 0.15 , определены отклонения от стехиометрии. Показано, что добавление цинка приводит к увеличению максимальной растворимости компонентов и перемещению области гомогенности в сторону более богатых теллуром составов. При $x=0.15$ рациональный состав $1:1$ расположен вне области гомогенности. Определены состав кристаллов и пара вдоль линий минимумов давления и построены изотермы области равновесий кристалл-пар. Построены изоконцентраты парциальных

давлений компонентов и рассчитаны парциальные и интегральные энтальпии сублимации.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих печатных работах:

1. Lazarev V.B., Guskov V.N., Greenberg J.H. P-T-X phase equilibria in the system Zn-As. // Mater. Res. Bull., 1981, v.16, pp.1113-1120.
2. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Нипан Г.Д. Фазовые Р-Т-Х диаграммы и отклонения от стехиометрии в $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$. // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. –М.: Наука, 1981, т.1, с.69.
3. Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Гуськов В.Н. Тензиметрическое исследование состава пара над нестехиометрическими кристаллами и отклонения от стехиометрии. //Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 2, с. 371-373.
4. Greenberg J.H., Guskov V.N., Lazarev V.B., Kotliar A.A. Solid state phase transition in Zn_3As_2 . //Material Res. Bull., 1982, v.17, pp.1329-1333.
5. Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Котляр А.А. Фазовая Р-Т-Х диаграмма системы Zn-As. //Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1983, т.19, № 4, с. 532-537.
6. Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Нипан Г.Д. Фазовые Р-Т-Х диаграммы систем Zn-As и Cd-As. // V Всесоюзное совещание по полупроводниковым соединениям $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$. Тезисы докладов – М., 1982, с.29.
7. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системах Zn-As и Cd-As. //VIII конференция по термическому анализу. Тезисы докладов. – М., 1982, с.87.
8. Гуськов В.Н., Нипан Г.Д., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. Тензиметрическое исследование термодинамических свойств арсенидов цинка и кадмия. // IX всесоюзная конференция по калориметрии и термодинамике. Тезисы докладов. – Тбилиси, 1982, с.317-319.
9. Greenberg J.H., Lazarev V.B., Guskov V.N. Vapour Pressure Investigation of Nonstoichiometry in Crystals. // Il Nuovo Cimento, 1983, v. 2D, pp.1681-1686.
10. Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. Тензиметрическое исследование фазового α - β перехода в Zn_3As_2 . // II всесоюзная конференция «Термодинамика и полупроводниковое материаловедение». Тезисы докладов – М., 1983, с. 170.

11. Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. Тензиметрическое исследование β - Zn_3As_2 . //VI Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. –М.: Наука, 1983, с.175.
12. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое исследование фазовых равновесий в системе цинк-мышьяк. Экспериментальные результаты. //Деп. ВИНТИ: № 56-85 Деп, М., 1984, 76 с.
13. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Область гомогенности β - Zn_3As_2 . // VI Всесоюзное координационное совещание «Материаловедение полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^V$ ». Тезисы докладов. – М., 1984, с.53.
14. Greenberg J.H., Guskov V.N., Lazarev V.B. Vapour pressure investigation of thermodynamics of non-stoichiometric crystals. Sublimation of β - Zn_3As_2 . // J.Chem.thermodynamics, 1985, v.17, pp.739-746.
15. Guskov V.N., Greenberg J.H., Lazarev V.B. P-T-X phase diagram and non-stoichiometry of Zn_3As_2 . // Thermochemica Acta, 1985, v. 92, pp. 599-602.
16. Гуськов В.Н., Нипан Г.Д., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. P-T-X фазовые диаграммы Zn-As и Cd-As. // IX Всесоюзное совещание по термическому анализу. – Киев; Наука, 1985, с. 137.
17. Guskov V.N., Greenberg J.H., Lazarev V.B. P-T-X phase diagram and non-stoichiometry of Zn_3As_2 . // XIII International Conference on Thermal Analysis ICTA'85. Bratislava, Czechoslovakia. Proceedings, v.1, p.603.
18. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Тотрова Г.А., Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Низкотемпературная теплоемкость соединений Zn_3As_2 и $ZnAs_2$. // Ж.физ.химии, 1987, т. 61, № 2. с. 325-329.
19. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Термодинамические свойства $ZnAs_2$. //Ж.физ.химии, 1987, т. 61, № 7, с. 1931-1934.
20. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Котляр А.А. Тензиметрическое изучение области гомогенности β - Zn_3As_2 . //Ж.физ.химии, 1987, т. 51, № 9, с. 2329-2336.
21. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Котляр А.А. P-T-X область существования β - Zn_3As_2 . // Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1987, т. 23, № 9, с. 1418-1422.
22. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое сканирование области гомогенности β - Zn_3As_2 . // Докл. АН СССР, 1987, т.292., № 3, с. 651-654.
23. Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Лазарев В.Б. Термодинамические свойства нестехиометрического соединения β - Zn_3As_2 . // VII Всесоюзное координационное совещание «Материаловедение полупроводниковых соединений $A^{II}B^V$. Тезисы докладов. 1987, Воронеж, с.10.

24. Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Котляр А.А., Намм А.В. Р-Т-Х фазовые равновесия в системе Cd-Te. // Докл. АН СССР, 1989, т.305, № 5, с. 1152-1155.
25. Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Зельвенский М.Я. Р-Т-Х фазовые равновесия в системе кадмий-теллур. // Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1989, т. 25, № 12, с.1991-1996.
26. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Нипан Г.Д., Гуськов В.Н. Р-Т-Х фазовые равновесия и отклонение от стехиометрии в полупроводниковых соединениях. // XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. –М.: Наука, 1989, т.2, с.95.
27. Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Намм А.В., Котляр А.А. Тензиметрическое сканирование отклонения от стехиометрии в CdTe. // Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1990, т. 26, № 9, с.1839-1842.
28. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Р-Т-Х фазовые равновесия в системе кадмий-теллур и парциальные термодинамические свойства теллурида кадмия. // XIII Всесоюзная конференция по химической термодинамике и калориметрии. Тезисы докладов. –Красноярск, 1991, т.1, с.59.
29. Greenberg J.H., Guskov V.N., Lazarev V.B., Shebershneva O.V. Vapor pressure scanning of non-stoichiometry in cadmium telluride. // Mater. Res. Bull., 1992, v. 27, pp. 847-854.
30. Greenberg J.H., Guskov V.N., Lazarev V.B. Phase diagram cadmium-tellurium. // Mater.Res.Bull., 1992, v. 27, pp. 997-1001.
31. Greenberg J.H., Guskov V.N., Lazarev V.B., and Shebershneva O.V. Vapor Pressure Scanning of Nonstoichiometry in CdTe. // J. Solid.State Chem., 1993, v.102, pp.382-389.
32. Тарасов И.В., Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Шебершнева О.В., Ковба М.Л. Тензиметрическое исследование равновесия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ – кислород. // Деп. ВИНТИ: №2518-В93, М., 1993, 31 с.
33. Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Шебершнева О.В. Теллурид кадмия. Фазовые равновесия и парциальные свойства. Экспериментальные результаты. // Деп.ВИНТИ: № 1373-В94 Деп, М, 1994, 47 с.
34. Гуськов В.Н., Тарасов И.В., Лазарев В.Б. Р-Т-х область кислородной нестехиометрии фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. // Докл. РАН, 1994, т. 338, № 5, с.625-628.
35. Гуськов В.Н., Тарасов И.В., Лазарев В.Б. Р-Т-х область кислородной нестехиометрии и парциальные свойства кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. // Неорган. материалы, 1994, т. 30, № 12, с.1588-1596.
36. Тарасов И.В., Гуськов В.Н., Ковба М.Л. Моновариантные и невариантные равновесия в тройной системе BaO-Cu-O₂. // Неорган. материалы, 1995, т.31, № 11, с. 1437-1443.

37. Guskov V.N., Tarasov I.V., Lazarev V.B., Greenberg J.H. Vapor Pressure Scanning of Oxygen Non-stoichiometry in YBCO. // *J. Solid State Chem.*, 1995, v.119, p.62.
38. Guskov V.N., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. // *E-MRS-2000 Spring Meeting, Strasbourg, France, 2000.*
39. Guskov V.N., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. // *3th European Congress of Chemical Engineering, Nuremberg, Germany, 2001.*
40. Guskov V.N., Alikhanyan A.S., Natarovsky A.M., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Phase equilibria in Cd-Zn-Te. // *Eurotechmet 2, Bucharest, Romania, 2001, Proceedings, p.54.*
41. Alikhanyan A.S., Guskov V.N., Natarovsky A.M., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Mass spectrometric study of the CdTe-ZnTe system at 899K. // *10 International conference on II-VI Materials, Bremen, Germany, 2001.*
42. Feltgen T., Greenberg J.H., Guskov V.N., Fiederle M., Benz K.W. P-T-X phase equilibrium studies in Zn-Te for crystal growth by the Markov method. // *Int.J.Inorg.Materials*, 2001, v.3, pp.1241-1244.
43. Guskov V.N., Greenberg J.H., Alikhanyan A.S., Natarovsky A.M., Feltgen T., Fiederle M. and Benz K.W. P-T-X Phase Equilibrium in the Zn-Te System. // *Phys.Stat.Sol. (b)*, 2002, 229, 1, pp. 137-140.
44. Gavrichev K.S., Sharpataya G.A., Guskov V.N., Greenberg J.H., Feltgen T., Fiederle M. and Benz K.W. Thermodynamic Properties of ZnTe in the Temperature Range 15-925 K. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2002, v. 229, No. 1, pp.133-135.
45. Gavrichev K.S., Sharpataya G.A., Guskov V.N., Greenberg G.H., Feltgen T., Fiederle M., Benz K.W. Higt-temperature heat capacity and thermodynamic function of zinc telluride. // *Thermochimica Acta*, 2002, v.381, pp.133-138.
46. Alikhanyan A.S., Guskov V.N., Natarovsky A.M., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Mass spectrometric study of the CdTe-ZnTe system. // *J.Cryst.Growth*, 2002, v. 240, 1-2, pp.73-79.
47. Gavrichev K.S., Guskov V.N., Greenberg J.H., Feltgen T., Fiederle M., and Benz K.W. Low temperature heat capacity of ZnTe. // *J. Chem.Thermodynam.* 2002, v.34, pp.2041-2047.
48. Алиханян А.С., Гуськов В.Н., Коваленко В.В. Процессы парообразования в квазибинарной системе ZnTe-CdTe. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2002, т.4, № 4, с. 287-292.
49. Alikhanyan A.S., Guskov V.N., Natarovsky A.M., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Mass spectrometric study of the CdTe-ZnTe system at 900K.// *XIV International conference of chemical thermodynamics in Russia.* 2002, St-Petersburg, p.29.

50. Gavrichev K.S., Guskov V.N., Sharpataya G.A., Izotov A.D., Greenberg G.H., Feltgen T., Fiederle M., Benz K.W. Heat capacity and thermodynamics properties of ZnTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ solid solutions. // XIV International conference of chemical thermodynamics in Russia. 2002, St-Petersburg, p.174.
51. Alikhanyan A.S., Guskov V.N., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Mass spectrometric study of the CdTe-ZnTe system. // E-MRS Fall Meeting 2002, Poland, Symp. G, p.2.
52. Guskov V.N., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Vapor pressure investigation of CdZnTe. // E-MRS Fall Meeting 2002, Poland, Symp. G, p.23.
53. Гуськов В.Н., Алиханян А.С., Нипан Г.Д. Р-Т-Х равновесия Cd-Zn-Te и нестехиометрия твердого раствора $Cd_{1-x}Zn_xTe$. // I Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2002, -Воронеж, 2002, с.543.
54. Натаровский А.М., Гуськов В.Н. Твердые растворы CdTe-ZnTe. // «Герасимовские чтения», Москва, МГУ, 2003.
55. Гуськов В.Н., Алиханян А.С., Натаровский А.М., Карпов Д.Н., Изотов А.Д. Твердые растворы CdTe-ZnTe. // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Казань, 2003, с. 264.
56. Guskov V.N., Alikhanyan A.S., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Homogeneity Range of $Cd_{1-x}Zn_xTe_{\pm\delta}$. // 11th International Conference on II-VI Compounds, Niagara, USA, 2003.
57. Greenberg J.H., Guskov V.N., Fiederle M., Benz K.W. Experimental Study of Non-Stoichiometry in $Cd_{1-x}Zn_xTe_{\pm\delta}$. // Workshop on II-VI Materials, New Orleans, USA, 2003.
58. Greenberg J.H., Guskov V.N., Alikhanyan A.S. Solid-vapor equilibrium in quasi-binary CdTe-ZnTe. // Crys. Res. Technol., 2003, 38, 7-8, pp. 598-603.
59. Гуськов В.Н., Изотов А.Д., Натаровский А.М. Нестехиометрия твердого раствора $Cd_{1-x}Zn_xTe_y$. // Докл. РАН, 2003, т.391, № 6, с.
60. В.Н.Гуськов, Изотов А.Д. Солидус CdTe-ZnTe. // Докл.РАН, 2003, т. 388, № 1, с. 75-77.
61. Алиханян А.С., Гуськов В.Н., Натаровский А.М., Коваленко В.В. Термодинамические свойства твердых растворов системы ZnTe-CdTe. // Неорган. материалы, 2003, т.39, № 3, с.298-304.
62. Гуськов В.Н., Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н. р-Т-х фазовые равновесия в системе Cd-Zn-Te. // Неорган.материалы, 2003, т.39, № 4, с.415-421.
63. Alikhanyan A.S., Guskov V.N., Natarovsky A.M., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Mass spectrometric study of the CdTe-ZnTe system. // J. Alloys and Compounds, 2004, v. 371, pp.82-83.

64. Guskov V.N., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Vapor pressure investigation of CdZnTe. // *J.Alloys and Compounds*, 2004, v. 371, pp.118-121.
65. Greenberg J.H., Guskov V.N., Fiederle M., Benz K.W. Vapor pressure scanning of non-stoichiometry in $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}_{1\pm\delta}$. // *J.Crystal Growth*, 2004, v.270, pp.69-76.
66. Greenberg J.H., Guskov V.N., Fiederle M., Benz K.W. Experimental Study of Non-Stoichiometry in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}_{\pm\delta}$. // *J.Electronic Materials*, 2004, v.33, No 6, pp.719-723.
67. Изотов А.Д., Гуськов В.Н., Нипан Г.Д. Направленный синтез твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ детекторного назначения. // В кн. «Современные проблемы общей и неорганической химии». –М., 2004. с.71-82.
68. Гуськов В.Н., Натаровский А.М. Твердые растворы CdTe-ZnTe. // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004», Екатеринбург, 2004.
69. Audet N., Guskov V.N., and Greenberg J.H. Traveling Heater Method Preparation and Composition Analysis of CdTe Ingots. // *Workshop on II-VI Materials*, Chicago, 2004.
70. Гуськов В.Н., Натаровский А.М. Твердые растворы CdTe-ZnTe. //XVI Украинская конференция по неорганической химии с участие иностранных ученых. Тезисы докладов. –Ужгород, 2004, с.169.
71. Guskov V.N., Greenberg J.H. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}_{\pm\delta}$ Solid Solutions. // *VI Solid State Chemistry, SSC-2004*, Prague, Czech Republic, 2004, Book of abstracts, p.29.
72. Greenberg J.H., Guskov V.N. Vapor pressure scanning of non-stoichiometry in $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}_{1\pm\delta}$ and $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}_{1\pm\delta}$. // *J.Crystal Growth*, 2006, v.289, pp.552-558.
73. Guskov V.N. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}_{\pm\delta}$ Solid Solutions. // *International conference of Physical Chemistry Romphyschem-12*, Bucharest, Romania, 2006, p.78.
74. Guskov V.N. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}_{\pm\delta}$ Solid Solutions. // *International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials CNM-2006*, Ukraine, Uzhgorod, 2006, p.153
75. Greenberg J.H., Guskov V.N. Vapor pressure scanning of non-stoichiometry in $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}_{1\pm\delta}$ and $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}_{1\pm\delta}$. // *J.Crystal Growth*, 2006, v.289, pp.552-558.
76. Guskov V.N. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}_{\pm\delta}$ Solid Solutions. // *Международная конференция "HighMatTech 2007"*, Украина, Киев, 2007, p. A61.