

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

На правах рукописи

УДК 546.47'19 : 541.123.2

ГУСЬКОВ Владимир Николаевич

ФАЗОВАЯ Р-Т-Х ДИАГРАММА ЦИНК-МЫШЬЯК
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АРСЕНИДОВ ЦИНКА

(02.00.04 — физическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1986 г.

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

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор

В.Б.Лазарев

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Я.Х.Гринберг

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

Л.Н.Сидоров

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

А.С.Алиханян

Ведущее предприятие:

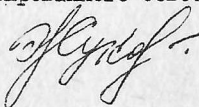
Московский институт тонкой химической технологии
им. М.В.Ломоносова.

Защита состоится "___" _____ 1986 г. в ___ часов
на заседании Специализированного совета К 002.37.02 в
Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова
АН СССР (ИГ7907, ГСП-I, Москва, В-71, Ленинский пр., 31)

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке
химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "___" _____ " 1986 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета
кандидат химических наук



Э.Г.Жуков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Важнейшей задачей современного материаловедения является поиск и научное обоснование путей получения материалов с заданными и воспроизводимыми характеристиками. Для полупроводникового материаловедения в настоящее время особый интерес представляют соединения на основе двух- и многокомпонентных систем как материалы с широкими перспективами использования в технике. Тем не менее, несмотря на использование современных средств синтеза и исследования таких материалов, их применение не достигло уровня материалов на основе элементарных полупроводников. Такое положение обусловлено прежде всего тем, что большинство полупроводниковых соединений являются фазами переменного состава, нередко имеющими полиморфные превращения, и поэтому даже в случае использования компонентов высокой чистоты для их синтеза структурно-чувствительные электрофизические свойства таких материалов в сильной степени зависят от состава полученного соединения, который, в свою очередь, определяется выбором технологических условий приготовления.

Основу физико-химического подхода к выбору технологических условий получения материалов на основе двух- и многокомпонентных систем с заметным давлением пара составляют систематические исследования фазовых диаграмм давление-температура-состав (P-T-X) и изучение областей гомогенности образующихся в системе соединений, что позволяет выбрать способы синтеза и обработки материалов с целью получения образцов заданного состава и, следовательно, в определенной степени обеспечить воспроизводимость их свойств.

Несмотря на серьезный практический интерес и хорошо развитые теоретические представления о фазовых равновесиях в бинарных системах, число изученных фазовых P-T-X диаграмм невелико. Поэтому исследование фазовых P-T-X диаграмм представляется актуальной задачей современной химии твердого тела.

Среди большого числа известных полупроводниковых соединений особый практический интерес представляют соединения группы $A^{II}B^{IV}$, обладающие уникальными электрофизическими и оптическими свойствами. Перспективность изучения и применения их в ряде областей техники неоднократно подчеркивалась в литературе. По сравнению с другими группами полупроводниковых соединений, $A^{II}B^{IV}$ обнаруживают сильные отличия как в электрофизических, кристаллохимических па-

раметрах и свойствах, характере химической связи, так и значительное разнообразие фазовых равновесий. Исследованию фазовых равновесий в системах $A^{IV}B^V$ уделяется серьезное внимание, однако в настоящее время фазовая P-T-X диаграмма наиболее подробно изучена лишь для системы кадмий-мышьяк и частично для систем цинк-фосфор и кадмий-фосфор. P-T-X фазовые равновесия в системе цинк-мышьяк систематически не изучались.

Поэтому цель работы заключалась в исследовании P-T-X фазовой диаграммы системы цинк-мышьяк, то есть в определении положения линий моновариантных равновесий, координат нонвариантных точек и состава пара; изучении характера плавления и сублимации образующихся в системе соединений и определении их стандартных термодинамических функций; построении сечений в областях диаграммы, представляющих технологический интерес; исследовании области гомогенности, расчете парциальных термодинамических функций смешения компонентов и анализе дефектной структуры β - Zn_3As_2 на основе развития метода статической тензиметрии применительно к системам с двухкомпонентным паром.

Методы исследования. Основным методом изучения фазовой P-T-X диаграммы системы цинк-мышьяк и области гомогенности Zn_3As_2 явилась статическая тензиметрия с применением кварцевого манометра ложечного типа. Для идентификации образцов использовали дифференциальный термический и рентгенофазовый анализы. Для расчетов применяли программируемые средства вычислительной техники. Для оценок достоверности результатов применяли методы математической статистики.

Научная новизна. Исследована фазовая P-T-X диаграмма системы цинк-мышьяк в области температур и давлений, представляющих технологический интерес. Изучена область гомогенности β - Zn_3As_2 , определены концентрационные границы, парциальные давления и функции смешения компонентов в β - Zn_3As_2 , построены изоконцентраты и изотермические сечения. Определены стандартные термодинамические функции β - Zn_3As_2 и $ZnAs_2$. Изучен α - β фазовый переход в Zn_3As_2 и показан его инконгруэнтный характер. Показано существование азеотропа L=V с отрицательным отклонением от идеальности. Разработаны методы исследования, позволяющие непосредственно из тензиметрического эксперимента определять состав конденсированной фазы и на основе этого вычислять состав равновесной газовой фазы.

Практическая ценность. Исследованная Р-Т-Х диаграмма системы цинк-мышьяк представляет основу для выбора технологических условий синтеза, сублимационной очистки, отжига и охлаждения после синтеза материалов на основе соединений Zn_3As_2 и $ZnAs_2$, а также позволяет проводить аналитическое определение состава образцов тензметрическим способом. Разработка новых методик расширяет возможности статической тензиметрии и позволяет использовать ее для изучения систем с двухкомпонентным составом пара для определения состава равновесных фаз в равновесии кристалл-пар. Постановка задач, решаемых в диссертации, связана с проводимыми в лаборатории химической термодинамики ИОНХ АН СССР систематическими исследованиями фазовых равновесий в полупроводниковых системах и получении новых материалов на их основе.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и опубликованы в трудах следующих конференций и совещаний: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Баку, 1981г.; У Всесоюзное координационное совещание по полупроводниковым соединениям $A^{IV}B^V$, Душанбе, 1982 г.; УШ Всесоюзная конференция по термическому анализу, Куйбышев, 1982 г.; IX Всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике, Тбилиси, 1982 г.; 5 Международная конференция по тройным и многокомпонентным соединениям, Кальяри, Италия, 1982 г.; II Всесоюзная конференция "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение", Москва, 1983г.; УI Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу, Киев, 1983 г.; УI Всесоюзное координационное совещание "Материаловедение полупроводниковых соединений группы $A^{IV}B^V$ ", Каменец-Подольский, 1984 г.; IX Всесоюзное совещание по термическому анализу, Ужгород, 1985 г.; 8 Международная конференция по термическому анализу, IСТА'85, Братислава, Чехословакия, 1985 г.

Результаты работы были представлены в 1981 г. на ВДНХ СССР в разделе "Химия твердого тела" и удостоены бронзовой медали ВДНХ СССР "За достигнутые успехи в развитии народного хозяйства".

По теме диссертации опубликовано 8 статей в отечественных и зарубежных журналах. Список публикаций (16 научных работ) приведен в конце автореферата.

Объем работ. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 132 страницах, содержит 35 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 132 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы, задачи и методы исследований.

Анализ литературы, составляющий первую главу, структурно состоит из двух частей. Первая содержит обзор литературы по теоретическим представлениям о фазовых равновесиях в бинарных системах и практических методах исследования фазовых Р-Т-Х диаграмм. В современной литературе достаточно полно рассмотрены основные типы Р-Т-Х диаграмм, за исключением особенностей диаграмм с отрицательными барическими коэффициентами $\partial T / \partial P$ моновариантных равновесий с участием конденсированных фаз. Несмотря на то, что изучение Р-Т-Х фазовых диаграмм представляет большой практический интерес и познавательное значение, особенно в случае полупроводниковых систем, число полностью или частично изученных Р-Т-Х диаграмм невелико, что обусловлено трудностями, возникающими при определении составов равновесных фаз. Наибольшее значение из элементов Р-Т-Х диаграмм имеет изучение областей гомогенности образующихся в системах соединений. Чаще всего для исследования Р-Т-Х равновесий используют статическую тензиметрию. Метод привлекается высокой чувствительностью в изменению фазовых состояний системы, а также тем, что применим в областях температур и давлений, представляющих технологический интерес, хотя и не позволяет определить равновесные составы пара и конденсированной фазы непосредственно из эксперимента. Применимость стандартных методик статической тензиметрии для полного построения Р-Т-Х диаграммы и изучения областей гомогенности соединений ограничивается, в основном, системами с однокомпонентным составом пара, при изучении которых была показана высокая точность и чувствительность метода по отношению к изменениям в составе конденсированной фазы. Поэтому отыскание путей получения сведений о составе пара и конденсированной фазы непосредственно из тензиметрического эксперимента в случае систем с двухкомпонентным составом пара представляет важную задачу для расширения возможностей метода.

Вторая часть литературного обзора содержит анализ работ по изучению фазовых равновесий в системах $A^{IV}B^V$ — важного класса полупроводниковых материалов, имеющих серьезные перспективы для использования в технике. Системы отличаются от других классов бинарных полупроводниковых веществ сложностью фазовых равновесий;

соединения, образующиеся в них, обнаруживают значительные отличия в характере химической связи и кристаллических структур. Подробнее других в настоящее время изучена Р-Т-Х диаграмма системы кадмий-мышьяк, частично исследованы фазовые Р-Т-Х равновесия для систем цинк-фосфор и кадмий-фосфор и изучены границы областей гомогенности ряда соединений, образующихся в этих системах. Из литературного обзора следует, что систематических исследований фазовой Р-Т-Х диаграммы системы цинк-мышьяк не проводилось. Термодинамические свойства арсенидов цинка, полученные разными авторами, сильно различаются. Поэтому целью диссертационной работы было исследование методом статической тензиметрии фазовых Р-Т-Х равновесий в системе цинк-мышьяк, детальное изучение области гомогенности β - Zn_3As_2 и термодинамических свойств арсенидов цинка.

Вторая глава содержит описание методики эксперимента.

Идентификацию образцов для исследования Р-Т-Х равновесий проводили методами ДТА (НТР-70) и РФА (ДРОН-1,0). Образцы готовили синтезом в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Необходимые количества препаратов и элементов квалификации цинк "0Ч" и мышьяк "В-5", подвергнутых дополнительной сублимационной очистке, взвешивали на весах ВЛР-200 ($\pm 0,00005$ г), калиброванных по эталонным массам. Основным методом изучения фазовых равновесий явилась статическая тензиметрия с использованием кварцевого нуль-манометра ложечного типа. Экспериментальная установка характеризуется следующими параметрами:

Параметр	Прибор	Точность	Пределы
Давление	Силиконовый манометр	± 5 Па	до 5,5 кПа
	Ртутный манометр МБП	± 5 Па	до 101,5 кПа
	Образцовый манометр		101,5-
	МО-1227, кл. 0,15	$\pm 1,1$ кПа	405 кПа
Температура	Pt -Pt /Rh термометры		
	+цифр. вольтметр Щ-68000	$\pm 0,5$ К	500-1250 К

Длина рабочей зоны печи с градиентом температуры не более 0,5 К - 180 мм. Для измерений давления использовали кварцевые манометры с чувствительностью мембраны не хуже ± 10 Па в вакуумированном состоянии. Тензиметрическую установку калибровали, измеряя давле-

ние насыщенного и ненасыщенного пара кадмия. Полученное значение теплоты сублимации кадмия $\Delta_f H_{\text{ш}}^{\circ}(\text{Cd}, \nu, 298,15 \text{ K}) = 112,3 \pm 1,0$ кДж/г-атом совпадает со справочными данными в пределах погрешности опыта. Воспроизводимость исходной массы кадмия в опытах с ненасыщенным паром составила $\pm 0,00011$ г.

Специальными экспериментами были определены условия достижения равновесия в системе.

Предварительную обработку результатов исследования дивариантных равновесий проводили, представляя экспериментальные данные в виде полиномов. Для выбора оптимальной степени полинома и определения его коэффициентов использовали программу "APPROX" математического обеспечения машины СМ-4 ИОНХ АН СССР.

В третьей главе рассмотрены пути тензиметрического изучения состава пара над нестехиометрическими кристаллами и отклонения от стехиометрии. Основу описанного в литературе метода исследования отклонения от стехиометрии в кристаллах с помощью статической тензиметрии составляет тот факт, что при нагревании в замкнутом объеме двухкомпонентного образца известного аналитического и фазового состава за счет преимущественного перехода в пар одного из компонентов фазовое состояние системы может измениться, и на кривой зависимости давления пара от температуры обнаружится излом. Если такое изменение соответствует переходу от трех- к двухфазному равновесию (или наоборот), то, определив P-T координаты такой точки и зная состав пара, можно рассчитать максимальную растворимость соответствующего компонента. Однако тензиметрически состав насыщенного пара определить в таком эксперименте невозможно; поэтому метод, как правило, используют для исследования систем с однокомпонентным паром. В третьей главе описано решение этой задачи в случае произвольного состава пара, то есть когда в пар переходят оба компонента. Показано, что, если организовать тензиметрический эксперимент так, что две кривые зависимости давления пара от температуры пересекутся в пределах одной и той же фазовой области диаграммы, то состав конденсированной фазы X_B (в ат. долях A) определяется лишь начальными условиями эксперимента:

$$X_B = \frac{N_{1A}V_2 - N_{2A}V_1}{(N_{1A}+N_{1B})V_2 - (N_{2A}+N_{2B})V_1} \quad (1)$$

Здесь N_{ij} - число грамм-атомов (молей) j компонента в i-том опыте с объемом паровой фазы V_i . Зная константы равновесия реакции в газовой фазе, можно определить и состав пара X_A в найден-

ной точке:

$$X_V = n_A / (n_A + n_B) \quad (2)$$

где n_j — число грамм-атомов (молей) j -го компонента в парах. Из теории фазовых равновесий следует, что тензиметрически можно зафиксировать координаты P-T пересечения лишь в дивариантном равновесии. Если такое пересечение кривых не найдено, то расчетный состав X_S находится за пределами области гомогенности исследуемой фазы в изученном интервале P-T. В случае, если точка пересечения совпадает с точкой излома кривых давления пара и соответствует переходу от трех- к двухфазному равновесию, или наоборот, то расчетный состав X_S является граничным, то есть определяет максимальную растворимость одного из компонентов системы в изучаемой фазе при измеренной температуре. Отметим тот факт, что если, несмотря на существенную вариацию составов и отношения m/V — массы образца к объему паровой фазы, две кривые давления совпадают в пределах экспериментальных погрешностей в дивариантной области, то они могут считаться изоконцентрами. Таким образом, поскольку в формулу (I) не входят параметры, относящиеся к газовой фазе, то метод пересечений позволяет исследовать отклонение от стехиометрии в кристаллах при произвольном составе пара.

В четвертой главе представлены экспериментальные данные по тензиметрическому исследованию T-X и P-T проекции системы цинк-мышьяк (рис. I). T-X проекция построена с использованием литературных данных, в основном не противоречащих нашим исследованиям методами ДТА и РФА. В системе образуются два соединения: $Zn_3As_2(S_1)$ и $ZnAs_2(S_2)$. Линия пара на рис. I приведена вне масштаба на основе оценок тензиметрическим методом состава пара в трехфазных равновесиях VLS_1 , S_1S_2V и S_1LV (L — жидкость, V — пар; порядок расположения фаз в равновесиях соответствует возрастанию содержания мышьяка). Арсенид цинка Zn_3As_2 образует вырожденную эвтектику $S_{Zn}VLS_1$ с жидкостью на основе цинка (~ 693 K) и эвтектику S_1LS_2V с диарсенидом цинка — $ZnAs_2$ (~ 1030 K; 100,52 кПа). Диарсенид цинка образует эвтектику $S_2LS_{As}V$ с кристаллической фазой на основе мышьяка (~ 993 K). Анализ концентрационного расположения фаз в эвтектических равновесиях свидетельствует о том, что оба арсенида плавятся конгруэнтно; Zn_3As_2 сублимирует конгруэнтно, $ZnAs_2$ — неконгруэнтно. Кроме того, в области составов $X < X(E_T)$ существует азеотроп L=V.

P-T проекция изучена тензисметрически в интервале давлений 0,1 - 101,3 кПа и температуры до 1200 К (рис.1). Экспериментально построены моновариантные равновесия VLS_1 ; $S_1 = V$ (конгруэнтная сублимация Zn_3As_2); S_1LV ; S_1S_2V ; S_2VS_{As} и LS_2V (до 333,3 кПа). Определены P-T координаты неинвариантных точек E_1 (S_1LS_2V); $K(VL\alpha-Zn_3As_2\beta-Zn_3As_2)$; $M(\alpha-Zn_3As_2\beta-Zn_3As_2LV)$. Поле P-T проекции, заключенное между линиями VLS_1 и $S_1 = V$ (AOBQD), соответствует дивариантному равновесию обогащенного цинком пара и кристаллического Zn_3As_2 . Проекция дивариантного равновесия Zn_3As_2 и пара, обогащенного мышьяком, ограничена линиями S_1S_2V , S_1LV и $S_1 = V$ (AOBQE₁MC). Равновесия с участием $ZnAs_2$ и пара проектируется в виде области CME₁HE₂F, очерченной моновариантными кривыми S_1S_2V , LS_2V , S_2LV и S_2VS_{As} . На проекции схематически показаны линии равновесий с участием конденсированных фаз, имеющие по литературным данным отрицательные барические коэффициенты $\partial T/\partial P$. Моновариантные кривые с участием чистых элементов на проекции не приведены, так как практически совпадают с трехфазными равновесиями VLS_1 (испарение цинка) и S_2VS_{As} (сублимация мышьяка). Одной из особенностей проекции является уменьшение давления пара с ростом температуры в равновесии S_1LV до минимальной точки Q. Жидкие растворы цинка и мышьяка характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности. Проведенный анализ областей плавления арсенидов цинка показывает, что составы равновесных фаз при максимальной температуре плавления T^{max} не совпадают, причем для $T^{max}(Zn_3As_2)$ $X_V < X_S < X_1$, а в области $T^{max}(ZnAs_2)$ $X_1 < X_S < X_V$ (ат.долей As). Построены схемы изотермических сечений областей плавления арсенидов цинка.

Арсенид цинка, Zn_3As_2 , претерпевает полиморфное превращение в области температур 937-948 К. Существование температурного интервала обусловлено тем, что Zn_3As_2 - фаза переменного состава. И, хотя количественные оценки из-за низкого давления пара (0,3-6,7 кПа) в области превращения крайне затруднительны, методом статической тензисметрии удалось проследить качественную картину фазовых равновесий в этой области. Для этого было измерено общее давление пара над ~20 сплавами цинка и мышьяка разных составов в широком интервале отношения массы образца к объему пара m/V (от 10^{-3} до ~1 г/мл). P-T проекция и схема T-X проекции приведены на рис.2, на котором $\alpha = \alpha-Zn_3As_2$; $\beta = \beta-Zn_3As_2$;

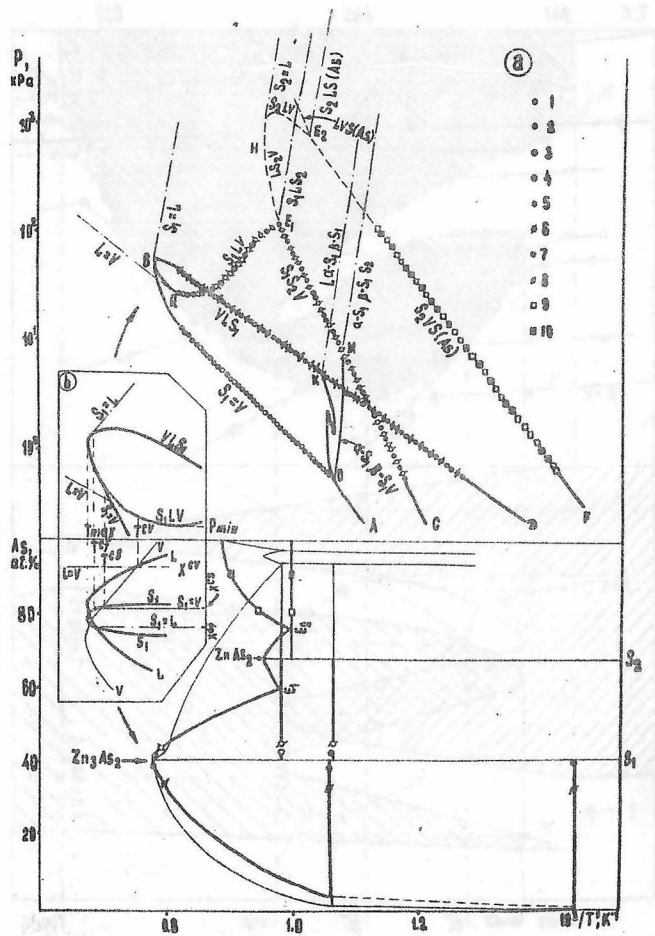


Рис. I. P-T и T-X проекции фазовой P-T-X диаграммы системы цинк-мышьяк.

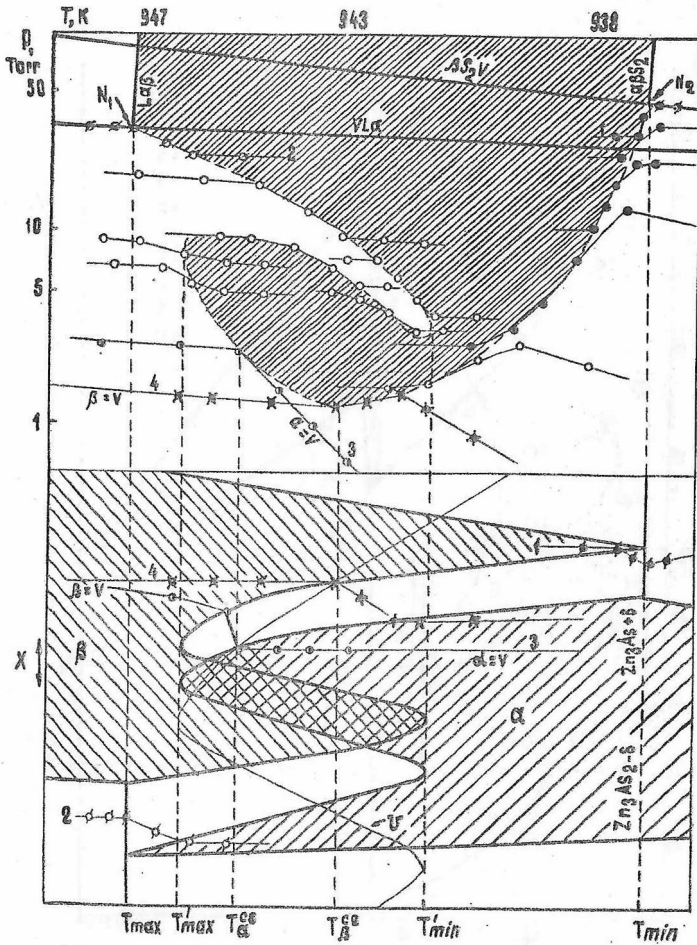


Рис.2. P-T проекция и схема T-X проекции фазовой P-T-X диаграммы системы цинк-мышьяк, область фазового перехода в Zn_3As_2 .
(1 Torr = 133,322 Па)

$S_2 = ZnAs_2$; L - жидкость, V - пар. На P - T проекцию нанесены лишь участки экспериментальных кривых вблизи линии трехфазного равновесия $\alpha\beta V$, которая ограничивает ниже неинвариантных точек N_1 и N_2 заштрихованную на P - T проекции область и вместе с линиями моновариантных равновесий $L\alpha\beta$ и $\alpha\beta S_2$ представляет область фазового α - β перехода в Zn_3As_2 . Кривые зависимости давления пара от температуры над образцами исходного фазового состава $Zn_3As_2 + ZnAs_2$ показаны зачерненными точками и начнутся на линии трехфазного равновесия $\alpha S_2 V$ (на рис. 2 не показана), проходят при дальнейшем нагревании в дивариантной области αV , затем по трехфазной линии $\alpha\beta V$ (образование β -фазы) - с уменьшением общего давления пара, и выше температуры полного превращения α -фазы продолжают в дивариантной области βV . Кривые исходного фазового состава $Zn + Zn_3As_2$, показанные светлыми точками, начинаются на моновариантной линии $V L \alpha$. С ростом температуры они последовательно проходят через фазовые равновесия $V\alpha$, $V\alpha\beta$ и βV . Нагревание в равновесии $V\alpha\beta$ сопровождается увеличением давления пара. Экспериментально было показано, что пар в равновесии $V L \beta$ содержит практически чистый цинк, а в равновесии $\beta S_2 V$ - почти чистый мышьяк. Это означает, что в равновесии $\alpha\beta V$ насыщенный пар при нагревании обогащается цинком как на участке падения давления при $T > T(N_2)$, так и на участке роста давления пара при $T < T(N_1)$, то есть в интервале $T_{min} - T(P_{min})$ происходит конденсация мышьяка, а при $T_{max} > T'_{min}$ преимущественное испарение цинка. В результате высокотемпературная фаза β - Zn_3As_2 в обоих случаях обогащается мышьяком. Следовательно, в неинвариантных точках N_1 и N_2 концентрационный порядок расположения α и β фаз один и тот же (α - Zn_3As_2 содержит больше цинка, чем β - Zn_3As_2), и область существования β - Zn_3As_2 целиком сдвинута в сторону составов, более богатых мышьяком, чем α - Zn_3As_2 . Сохранение концентрационного порядка α и β фаз в точках $N_1 (V L \alpha\beta)$ и $N_2 (\alpha\beta S_2 V)$ (ат. долей As) означает, что фазовое превращение носит инконгруэнтный характер, несмотря на существование температурных экстремумов на моновариантной кривой $\alpha\beta V$. Инверсия концентрационного порядка паровой и кристаллической фаз в неинвариантных равновесиях показывает, что α - и β - Zn_3As_2 сублимируют конгруэнтно. Экспериментально определено, что неинвариантные точки конгруэнтной сублимации в равновесии $\alpha\beta V$ $\alpha = V$ и $\beta = V$ не совпадают:

$T_{\beta}^{CS} > T_{\alpha}^{CS}$ (ат. долей As) и $T_{\alpha}^{CS} > T_{\beta}^{CS}$. Второе неравенство следует и из термодинамических соображений: поскольку энтальпия фазового перехода $\Delta H_{tr} > 0$, то $\partial \ln P / \partial T|_{\alpha=\nu} > \partial \ln P / \partial T|_{\beta=\nu}$, то есть линия $\alpha = \nu$ на P - T проекции имеет больший наклон и потому касается линии $\alpha\beta$ ν при более высокой температуре. В P - T - X пространстве линии $\alpha = \nu$ и $\beta = \nu$ скрещиваются. Из тензиметрических измерений определены координаты точек N_1 ($T = 948$ К; $P = 4,33$ кПа) и N_2 ($T = 937$ К; $P = 9,07$ кПа), найдены два температурных экстремума $T'_{min} = 941$ К и $T'_{max} = 946$ К. Необычная конфигурация P - T проекции трехфазного равновесия $\alpha\beta\nu$ отражает сложный характер фазовых равновесий при α - β переходе. Для выяснения его особенностей в диссертации приведены изотермические сечения области превращения.

Тензиметрическое изучение P - T - X области существования кристаллической фазы на основе β - Zn_3As_2 проведено в области температур 970-1170 К. Линия конгруэнтной сублимации $S = \nu$ делит область на две несимметричные части: νS и $S\nu$. Первое равновесие исследовали методом "пересечений". В 96 точках P - T были определены составы кристаллической фазы и на этой основе рассчитаны парциальные давления паров Zn , As_2 и As_4 . Во втором равновесии $-S\nu-$ кривые давления пара не пересекаются даже при существенной вариации исходных составов и отношений m/V - массы образца к объему пара (2-3 порядка). Такой ход тензиметрических кривых объясняется тем, что состав конденсированной фазы при нагревании в замкнутом объеме в области $S\nu$ практически не меняется. В этом приближении был рассчитан состав кристаллической фазы и парциальные давления газообразных молекул. На основе полученных результатов вычислены парциальные термодинамические функции смешения компонентов, построены изотермические сечения области β - $Zn_3As_2 \pm S$, оценено положение минимума давления в пространстве P - T - X . Экстраполяцией зависимостей парциальных давлений $P_i = P_i(X)$ (i - Zn или As_4) к соответствующим линиям трехфазных равновесий определена максимальная растворимость компонентов в Zn_3As_2 при равных температурах. В таблице даны также результаты определения границ области гомогенности, полученные в точках экспериментально наблюдавшихся фазовых переходов между двух- и трехфазными равновесиями. Из полученных результатов следует, что однофазный сплав α - Zn_3As_2 смещен в сторону цинка по отношению к объему β - Zn_3As_2 . Из таблицы видно, что максимальная растворимость цинка в β - Zn_3As_2 мало зависит от температуры и

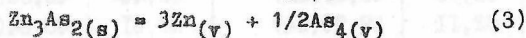
Таблица
Максимальная растворимость компонентов в β - Zn_3As_2

Т, К	Растворимость цинка		Растворимость мышьяка			
	P, кПа	X_Z , ат. %As	P, кПа	X_S , ат. %As		
960	6,39	39,99(25)	19,93	40,02(2)		
964			38,60	40,04(5)		
985			49,26	40,05(2)		
994	10,16	39,99(24)	59,92	40,05(5)		
998			76,79	40,06(2)		
I002			14,25	39,99(29)	III,58	40,07(48)
I012	19,57	39,99(14)	95,83	40,06(96)		
I024	23,98	39,99(15)	83,19	40,06(2)		
I045	29,58	39,99(17)	81,90	40,06(43)		
I052			35,69	39,99(19)	71,17	40,05(95)
I078					68,53	40,05(5)
I081	42,50	39,99(20)			62,45	40,05(51)
I098	52,33	39,99(22)	60,00	40,05(2)		
II08			62,11	39,99(24)	53,44	40,04(97)
III5					47,01	40,04(54)
II25						
II35						
II52						

составляет $\sim 10^{-3}$ ат.%, а растворимость мышьяка при эвтектической температуре достигает $\sim 0,08$ ат.%. Показано, что вычисленная по закону накопления ошибок погрешность X_S в точке пересечения тензиметрических кривых составляет $\pm(5 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-4})$ ат.%. Максимальная неопределенность в составах ΔX_S , соответствующих границам области гомогенности β - Zn_3As_2 , по-видимому, имеет порядок $\sim 10^{-3}$ ат.%. Проанализирован вид зависимости активности компонентов от состава β - Zn_3As_2 . Расчеты показали, что отклонение от стехиометрии в β - $Zn_3As_2 \pm \delta$ можно описать в рамках модели Вагнера образования вакансий и внедрения атомов мышьяка.

В пятой главе рассмотрены аспекты тензиметрического исследования термодинамики нестехиометрического кристалла на примере изучения термодинамики сублимации арсенидов цинка. Показано, что надежная интерпретация результатов тензиметрического эксперимента

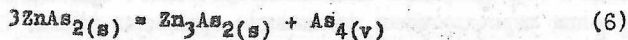
может быть осуществлена лишь при условии, что известна P-T-X фазовая диаграмма системы и характер сублимации изучаемой фазы. В случае конгруэнтной сублимации состав, отвечающий минимуму давления $P(z=v)$, как правило, не соответствует стехиометрическому и не сохраняется постоянным с изменением температуры $\chi^{CS} = \text{const}$. Поэтому в условиях статического эксперимента при испарении в замкнутом объеме получить моновариантную кривую $S = V$ в общем случае невозможно. В пятой главе показано, что небольшие (в пределах 1 ат.%) отклонения от стехиометрии в исследуемом образце при термодинамических расчетах не должны вывести получаемые результаты за пределы обычных экспериментальных погрешностей только в том случае, когда полученная кривая зависимости давления пара от температуры соответствует моновариантному процессу. Отмечено, что поскольку в парах всегда имеется избыток одного из компонентов по отношению к составу конгруэнтной сублимации χ^{CS} , то экспериментальная кривая имеет меньший наклон, чем моновариантная. Этим объясняется хорошо известный факт, что получаемые из тензиметрического опыта энтальпии сублимации, а значит и энтальпии образования нестехиометрических соединений часто оказываются заниженными и практически никогда - не бывают завышенными. В экспериментальных разделах пятой главы описано исследование термодинамики арсенидов цинка. Показано, что Zn_3As_2 сублимирует конгруэнтно:



Сублимация β - Zn_3As_2 изучена в пределах температур 947-1181 К. Определена константа равновесия реакции (3):

$$\lg(K_p, \text{Па}^{3,5}) = -(28320 \pm 170)/T + (38,02 \pm 0,16) \quad (5)$$

Стандартная теплота сублимации составила 574 кДж/моль по II и 564 кДж/моль по III законам. Рассчитана стандартная теплота образования β - Zn_3As_2 : $\Delta_f H_m^\circ(\beta\text{-}Zn_3As_2, s, 298,15) = -(103 \pm 8)$ кДж/моль. С использованием литературных данных по энтальпии образования α - Zn_3As_2 оценена стандартная энтальпия фазового перехода $\Delta_f H_m^\circ(\alpha\text{-}\beta, 298,15 \text{ К}) = 30 \pm 15$ кДж/моль. Показано, что диарсенид цинка $ZnAs_2$ сублимирует incongruently по реакции:



Реакция (6) изучена в пределах 800-1000 К:

$$\lg (K_p, \text{кПа}) = (12,71 \pm 0,15) - (10970 \pm 150)/T$$

С использованием II и III законов получено

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{ZnAs}_2, \text{с}, 298,15) = -53,1 \pm 4,0 \text{ кДж/моль.}$$

ВЫВОДЫ

1. Методом статической тензиметрии с привлечением методов дифференциально-термического и рентгено-фазового анализов исследована фазовая P-T-X диаграмма системы цинк-мышьяк в пределах давления насыщенного пара 0,1-101,3 кПа. Очерчены области существования двух конгруэнтно плавящихся соединений, Zn_3As_2 и ZnAs_2 . Показано, что при максимальной температуре плавления обоих соединений составы равновесных фаз не совпадают, причем для Zn_3As_2 $X_V < X_B < X_1 (T_{\text{max}})$, а для ZnAs_2 соотношение иное - $X_1 < X_B < X_V (T_{\text{max}})$ (в ат.% As). Определены P-T координаты невариантных точек в системе.

2. Обнаружен минимум давления в области существования кристаллической фазы $\text{Zn}_3\text{As}_2 + \delta$, свидетельствующий о конгруэнтной сублимации Zn_3As_2 . Отсутствие минимума давления в области существования ZnAs_2 является следствием инконгруэнтной сублимации последнего. Изучение процессов сублимации $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$ и ZnAs_2 позволило определить их стандартные термодинамические функции.

Анализ взаимного расположения линий солидуса, ликвидуса и пара в области плавления Zn_3As_2 показал, что в системе существует азеотропная линия $L = V$, являющаяся результатом отрицательного отклонения от идеальности жидких растворов.

Показано, что координаты точек конгруэнтных процессов имеют следующий порядок: $x^{cf} < x^{cs} < x^{cv}$ и $T_{\text{max}} > T^{cf} > T^{cs} > T^{cv}$ для Zn_3As_2 ; $T_{\text{max}} > T^{cf}$ для ZnAs_2 . Построены схемы изотермических сечений системы цинк-мышьяк в области параметров, имеющих технологический интерес.

3. Изучен фазовый α - β переход в Zn_3As_2 . Установлено, что в области перехода на трехфазной линии $\alpha\beta V$ имеются два минимума давления и что фазовое превращение носит инконгруэнтный характер. Построены схемы изотермических сечений области фазового перехода.

4. Показано, что метод статической тензиметрии применим для

изучения бинарных систем с двухкомпонентным паром при условии использования предложенных методов "пересечений" и "изоконцентрат", что позволяет непосредственно из тензиметрического эксперимента определить составы равновесных фаз в равновесии кристалл-пар.

5. Метод "пересечений" использован для исследования области гомогенности β модификации Zn_3As_2 . Показано, что максимальная растворимость цинка в Zn_3As_2 имеет порядок 10^{-3} ат.%, а растворимость мышьяка достигает максимума $\sim 0,08$ ат.% при эвтектической температуре (1027 К). Показано, что линия конгруэнтной сублимации $S(Zn_3As_2) = V$ не является изоконцентратой. Из экспериментальных данных определены составы равновесных фаз в построенных изотермических сечениях области существования $Zn_3As_2 \pm \delta$. Рассчитаны парциальные термодинамические функции смешения компонентов в $\beta-Zn_3As_2 \pm \delta$.

6. Проведен анализ дефектной структуры $\beta-Zn_3As_2 \mp \delta$ и показано, что отклонение от стехиометрии в $\beta-Zn_3As_2$ можно описать в рамках модели образования вакансий и внедрения атомов мышьяка.

7. Определены максимальные отклонения от стехиометрии и количественные зависимости состава растущего кристалла от температуры и парциальных давлений компонентов для Zn_3As_2 . Приведены изоконцентраты парциальных давлений компонентов, представляющие пути равновесного охлаждения кристаллов с заданными отклонениями от стехиометрии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

+ 1. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Нишан Г.Д. Фазовые Р-Т-Х диаграммы и отклонение от стехиометрии в A^IVB^V . - В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. - М.: Наука, 1981, т.1, с.69.

2. Lazarev V.B., Guskov V.N., Greenberg J.H. P-T-X Phase equilibria in the system Zn-As. - Mat. Res. Bull., 1981, v.16, pp.1113-1120.

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 . - Mat. Res. Bull., 1982, v.17, pp.1329-1335.

- + 5. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Нипан Г.Д., Лазарев В.Б. Фазовые Р-Т-Х диаграммы систем Zn-As и Cd-As. - В кн.: У Всесоюзное координационное совещание по полупроводниковым соединениям А^{IV}В^V. Тезисы докладов. - М., 1982, с.29.
- + 6. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системах Zn-As, Cd-As. - В кн.: VIII Всесоюзная конференция по термическому анализу. Тезисы докладов. - М., 1982, с.87.
- + 7. Гуськов В.Н., Нипан Г.Д., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. Тензиметрическое исследование термодинамических свойств арсенидов цинка и кадмия. - В кн.: IX Всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике. Тезисы докладов. - Тбилиси, 1982, с.317-319.
8. 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.
9. Greenberg J.H., Lazarev V.B., Guskov V.N. Vapour Pressure Investigation of Nonstoichiometry in Crystals. - II 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 Zn₃As₂. - В кн.: II Всесоюзная конференция "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение". Тезисы докладов. - М., 1983, с.170-171.
- II. Гуськов В.Н., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. Тензиметрическое исследование β -Zn₃As₂. - В кн.: 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 -Zn₃As₂. - В кн.: VI Всесоюзное координационное совещание "Материаловедение полупроводниковых соединений группы А^{IV}В^V". Тезисы докладов. - М., 1984, с.53.
14. Greenberg J.H., Guskov V.N., and Lazarev V.B. Vapour Pressure investigation of thermodynamics of non-stoichiometric crystals. Sublimation of β -Zn₃As₂. - J.Chem.Thermodynamics, 1985, v.17, pp.739-746.

+ 15. Guskov V.N., Greenberg J.H., and Lazarev V.B. P-T-X Phase Diagram and Nonstoichiometry of Zn_3As_2 . - In book: Proceedings of ICTA'85. - Amsterdam, 1985, v.1, pp.603-605.

+ 16. Гуськов В.Н., Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Р-Т-Х фазовые диаграммы $Zn-As$ и $Sb-As$. - В кн.: IX Всесоюзное совещание по термическому анализу. - Киев; Наука, 1985, с.137.

В/В

Зак. 1390 Т-10334 22.05.86г.

Тираж 100

Опытно-полиграфическое предприятие ЦНИИТЭИлегрпрома
Москва, ул. Вавилова, 69.