

8. Aduiev B.P., Aluker E.D., Kriger V.G., Zakharov Yu.A. Study of silver azide explosive decomposition by spectroscopic methods with temporal resolution. Solid State Ionics. 101-103. 1997. – P. 33-36.

9. Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Белокуров Г.М., Захаров Ю.А., Кречетов А.Г. – М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002. – С. 116.

10. Ципилев В.П., Лисицын В.М., Корепанов В.И., Олешко В.И. Кинетика взрывного разложения азидов тяжелых металлов при лазерном импульсном инициировании // Труды 3-й Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск, 2002. – С. 245-247.

11. Александров Е.И., Ципилев В.П. Размерный эффект при инициировании прессованного

азида свинца лазерным моноимпульсным излучением // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 77-81.

12. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Ципилев В.П. Исследование пространственно-временной структуры плазмы, образующейся при взрывном разложении AgN_3 // Труды 3-й Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск, 2002. – С. 130-132.

13. Кригер В.Г., Каленский А.В., Коньков В.В. Пороговая энергия инициирования азидов серебра эксимерным лазером // Материаловедение. – 2003. – № 7. – С. 2-8.

14. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. – М.: Оборонгиз, 1960.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, В.С. Горшков

Методами ДТА, РФА и термодинамического расчета исследован характер фазовых равновесий в системах $P - As - Sb$ и $As - Sb - Bi$. Установлено, что наличие промежуточной бертоллидной фазы в системе $P - As$ оказывает определяющее влияние на перитектический характер процессов фазовых превращений в тройной системе $P - As - Sb$. Система $As - Sb - Bi$ характеризуется наличием обширной области распада тройного твердого раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе $A^{III}B^V$ как тройные (InAsSb , InGaAs), так и четверные (GaInAsSb , InAsSbP , GaAlAsSb) используются для создания оптоэлектронных приборов (лазеров, светодиодов, фотодиодов) в спектральном диапазоне 2-5 мкм при 300 К. Существенным препятствием для еще более широкого применения этих материалов является наличие больших областей составов, недоступных для получения простым и относительно дешевым методом жидкофазной эпитаксии, вследствие реализации ограничений: по области несмешиваемости твердых растворов (т.е. области спинодального распада последних) и по условию молярных соотношений в расплаве. Указанные недостатки могут быть преодолены путем создания пятикомпонентного твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$, позволяющего выращивать изопериодные материалы одного качественного состава сразу на четырех подложках: GaSb , InAs , GaAs , InP [1].

В этих твердых растворах присутствуют одновременно элементы V группы фосфор,

мышьяк и сурьма. Фазовая диаграмма тройной системы $P - As - Sb$ практически не изучена (что связано, в первую очередь, с высокими давлениями пара фосфора и мышьяка), хотя существующие в ней фазовые равновесия влияют на характер фазовых превращений в пятикомпонентной полупроводниковой системе.

В свою очередь система $As - Sb - Bi$ представляет интерес, т.к. сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в интервале концентраций 7-22 ат.% Sb являются узкозонными полупроводниками с необычными электрофизическими свойствами [2], которые, возможно, могут быть модифицированы при добавлении изоструктурного аналога – мышьяка. Однако, имеющиеся в литературе данные [3] о твердофазной растворимости в системе Bi-Sb-As требуют уточнения.

Несмотря на то, что P , As , Sb и Bi принадлежат одной группе периодической системы, характер взаимодействия их между собой различен. Обладая одинаковым электронным строением, типом кристаллической структуры и характером химической связи,

элементы подгруппы мышьяка отличаются атомными размерами, и этот фактор становится решающим. Наиболее близкие по атомным размерам сурьма и висмут смешиваются во всех соотношениях как в жидком, так и в твердом состоянии. Разница в атомных размерах для системы Sb - As (12,2 %) уже больше и находится вблизи границы так называемой “благоприятной” зоны; в этой системе образуется непрерывный ряд твердых растворов III типа по Розебому (с минимумом), а в субсолидусной области появляется скрытая область распада. При еще большей разнице в атомных размерах реализуется фазовая диаграмма эвтектического типа, как это имеет место в системе Bi - As.

Фосфор, являясь неполным электронным аналогом мышьяка, образует с ним промежуточную бертоллидную фазу, а фазовая диаграмма системы P – Sb представляет собой вырожденную эвтектику, что свидетельствует о практически полном отсутствии взаимодействия фосфора и сурьмы друг с другом [2].

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании и термодинамическом анализе фазовых равновесий

в тройных системах P – As – Sb и As – Sb – Bi.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Область стабильного существования тройного твердого раствора в системе As –Sb – Bi определялась по результатам расчета температурно-концентрационной зависимости свободной энергии смешения $G^M(x,T)$ для ряда систем, представляющих собой поли-термические разрезы, параллельные стороне Bi-As концентрационного треугольника, с фиксированным содержанием Sb.

Расчет проводился по методике [4], в соответствии с которой неупорядоченный твердый раствор, образованный изоморфными компонентами, рассматривается как аддитивная система, состоящая из следующих не взаимодействующих подсистем: а) атомных полиэдров среднего размера при $T=0$ K, образующих решетку идеального по периодичности кристалла; б) статистических смещений центров “реальных” атомных полиэдров относительно центров атомных полиэдров среднего размера; в) фононов; г) термически возбужденных электронов.

Таблица

Характеристики мышьяка, сурьмы и висмута

Параметр	As	Sb	Bi
Θ , K [2]	285	210	119
E, ГПа [7]	55,7*	56,9	33,6
$a_{\text{гекс}}$, нм [2]	0,37595	0,43012	0,45350
$c_{\text{гекс}}$, нм [2]	1,04573	1,12320	1,1814
α_L , 10^{-6} K [6]	4,7	8,5	13,4
γ_T [8]	0,16*	0,86	1,16*

Примечание. * – наш расчет [5]

Выражение для свободной энергии твердого раствора в этом случае имеет вид

$$G(x,T) = H^0(x) + G_{\text{упр}}(x,T) + G_{\text{вибр}}(x,T) + G_{\text{эл}}(x,T) - TS_{\text{конф}}(x), \quad (1)$$

где $H^0(x)$ – энергия химической связи атомов кристаллической решетки при 0 K. Все остальные компоненты свободной энергии соответствуют перечисленным выше независимым подсистемам (формулы для их расчета подробно описаны в [4,5]). Преимущество данной методики состоит в том, что необходимые для расчета характеристики компонентов (параметры решетки, температура Дебая (Θ), модуль юнга (E), температурный коэффициент линейного расширения (α_L), постоянная Грюнайзена (γ_T)), как правило, определены и табулированы в справочниках, кроме того, можно оценить вклад различных составляющих (упругой, вибрационной и др.)

в избыточную свободную энергию кристалла. Все необходимые для расчета величины представлены в таблице.

Протяженность твердых растворов определялась по точкам перегиба на кривых температурно-концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения $G^M(x,T)$ твердых растворов. Установлено, что при содержании Sb в сплаве более 0,73 ат.д. тройной твердый раствор является термодинамически стабильным вплоть до комнатной температуры ($G^M - x$ кривые имеют положительную кривизну). При уменьшении концентрации сурьмы гомогенный твердый раствор $Sb_{1-x}Bi_xAs_y$ (α) становится неустойчивым (на $G^M - x$ кривых появляются участки с отрицательной кривизной) и существует лишь в узкой области составов вблизи сторон Bi-Sb и Sb-As концентрационного треугольника (рис.1). Двух-

фазная область (смесь твердых растворов α_1 – на основе $\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ и α_2 – на основе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) уменьшается по мере увеличения температуры, но даже при температуре немного ниже солидуса она занимает большую часть концентрационного треугольника. Следует отметить, что при любой температуре растворимость мышьяка в $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ больше, чем растворимость висмута в $\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$, что связано с размерным фактором.

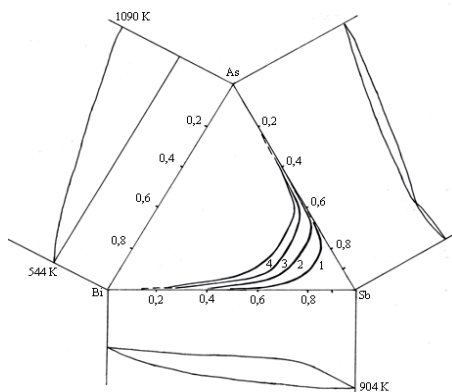


Рисунок 1 – Развертка диаграммы состояния тройной системы Bi-Sb-As с проекциями изотермических сечений при температурах T (K): 1 – 300, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600

Результаты расчета термодинамических функций свидетельствуют, что сплавы системы Bi-Sb-As характеризуются положительным отклонением от идеальности, которое увеличивается при уменьшении содержания сурьмы в сплавах. Определяющий вклад в величину избыточной свободной энергии смешения G^E вносит $H_{\text{упр}}$; вибрационная составляющая энthalпии на порядок меньше. Избыточная энтропия мала, однако имеет отрицательный знак, что приводит к увеличению G^E и определяет ее температурную зависимость.

С учетом полученных расчетных данных об области стабильного существования твердого раствора $\text{Sb}_{1-x-y}\text{As}_x\text{Bi}_y$, для экспериментального исследования твердофазной растворимости были выбраны два политермических разреза фазовой диаграммы системы Bi-Sb-As: $\text{Sb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$ – $\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{0,2}$ и $\text{Sb}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}$ – $\text{Sb}_{0,6}\text{As}_{0,4}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез трехкомпонентных сплавов системы Bi-Sb-As осуществляли одотемпературным методом в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$

гПа. В качестве исходных компонентов использовали сурьму марки СУ-000, мышьяк ОСЧ-9-5 (очищали от оксидов вакуумной сублимацией), висмут Bi-000.

Для исследования фазовых равновесий в системе P – As – Sb был выбран политермический разрез Sb – $\text{P}_{0,33}\text{As}_{0,66}$. Состав $\text{P}_{0,33}\text{As}_{0,66}$ лежит внутри области гомогенности промежуточной бертоллидной γ -фазы системы P – As; выбор этого состава обусловлен необходимостью оставаться в пределах области гомогенности γ -фазы при неизбежном отклонении состава образцов от заданного из-за высокой летучести компонентов. Синтез трехкомпонентных образцов осуществляли в два этапа: предварительно синтезировали γ -фазу состава $\text{P}_{0,33}\text{As}_{0,66}$, а затем сплавляли ее с сурьмой (использовался фосфор марки ОСЧ-9-5).

Образцы исследовали методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа. РФА проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 с фильтрованным $\text{Cu K}\alpha$ излучением ($\lambda = 0,154059$ нм) в дискретном режиме с шагом $0,1^\circ$, время экспозиции в каждой точке составляло 3 с. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ нм.

ДТА проводился на пирометре марки ФРУ-64 с использованием комбинированной хромель-алюмелевой термопары. Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ± 3 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена фазовая диаграмма политермического разреза $\text{Sb}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}$ – $\text{Sb}_{0,6}\text{As}_{0,4}$, построенная по данным ДТА и РФА. Очевидно, что разрез не является квазибинарным; на нем имеется область, соответствующая равновесию трех конденсированных фаз ($L + \alpha + \beta$). Форма ликвидуса (с прогибом вблизи состава 0,2 мол.д. $\text{Sb}_{0,6}\text{As}_{0,4}$) позволяет предположить, что от вырожденной эвтектики в системе Bi-As вглубь концентрационного треугольника Bi-Sb-As загибается линия моновариантного равновесия, вдоль которой осуществляется процесс $L \rightarrow \alpha + \beta$.

Для разреза $\text{Sb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$ – $\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{0,2}$ методом ДТА установлена неограниченная растворимость в твердом и жидком состоянии, что подтверждается и результатами рентгенофазового анализа: по мере увеличения концентрации мышьяка в образцах рефлекс, присущий твердому раствору $\text{Sb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$, постепенно смещаются в сторону меньших

межплоскостных расстояний, при этом никаких новых рефлексов не появляется.

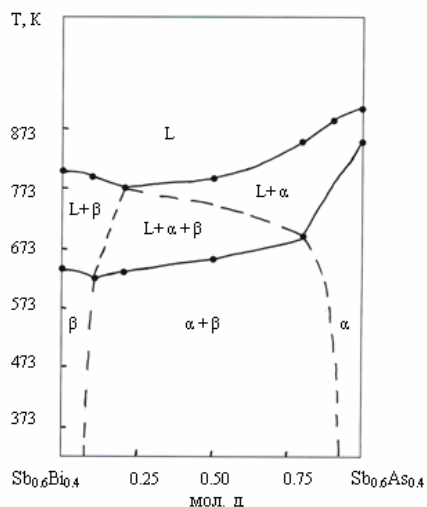


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма политермического разреза $Sb_{0,6}Bi_{0,4} - Sb_{0,6}As_{0,4}$

Анализируя фазовые равновесия в тройной системе $P - As - Sb$, можно отметить наличие трех твердых фаз: твердый раствор на основе фосфора $P(As)$, промежуточная γ -фаза As_yP_{1-y} ($y=0,6 - 0,7$) и фаза переменного состава $Sb_{1-x}As_x$ (α). Соответственно этому, поверхность ликвидуса должна состоять из трех полей первичной кристаллизации. Таким образом, в системе возможно одно четырехфазное неинвариантное равновесие. Учитывая перитектический характер плавления γ -фазы и твердого раствора на основе фосфора (P), можно предположить, что четырехфазное равновесие будет перитектическим. Очевидно, что сечение, проходящее через фигуративные точки чистой сурьмы и промежуточной фазы в системе фосфор – мышьяк, не может быть стабильным. Не возможна ни частичная (при температурах ниже перитектического равновесия $L + \alpha \leftrightarrow \gamma$), ни даже фазовая триангуляция тройной системы с помощью этого сечения. Тем не менее, экспериментальное изучение такого разреза может подтвердить характер процессов и установить координаты характерных точек в системе.

Разрез $Sb - As_{0,66}P_{0,33}$ был изучен методом ДТА. На термограммах образцов состава 80 и 90 мол.% γ -фазы имели место сдвоенные, накладывающиеся друг на друга эндоэффекты, чего нет на термограммах других сплавов. Для богатых сурьмой образцов (составы 10, 20, 40 и 60 мол.% γ -фазы) наблюдались эффекты при температурах выше ликвидуса и пологий, почти при одной и той же

температуре ликвидус. Поверхность ликвидуса разделена на три области первичной кристаллизации с помощью линий моновариантных трехфазных равновесий. В т. **A** осуществляется фазовое перитектическое превращение 1 рода, которое заключается в образовании твердой фазы (P) из расплава и двух других фаз γ и α , образовавшихся ранее: $L + \alpha + \gamma \leftrightarrow (P)$. Этому процессу предшествует трехфазное равновесие между этими фазами и жидкостью, которое носит перитектический характер $L + \alpha \leftrightarrow \gamma$ (кривая **aA**). Четырехфазное равновесие переходит в трехфазное, когда нацело превращаются либо кристаллы α -фазы, либо γ -фазы, либо расходуется полностью расплав. Поэтому ниже по температуре осуществляются моновариантные процессы $L + \gamma \leftrightarrow (P)$ (кривая **Ab**) и $L + \alpha \leftrightarrow (P)$ (кривая **Ae**). Из приведенного на рис.4 построения очевиден перитектический характер неинвариантного равновесия, т.к. фигуративная точка жидкости **A** находится вне треугольника **chd**, соединяющего точки твердых фаз, участвующих в превращении.

Особая, очень пологая форма ликвидуса изученного политермического разреза (рис. 3) позволяет предположить наличие монотектического превращения – расслоения в жидкой фазе для богатых сурьмой сплавов. В тройной системе это трехфазный процесс $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$, где α – почти чистая сурьма. На схеме возможных фазовых превращений в системе $P - As - Sb$ (рис. 4) пунктиром нанесена область этого расслоения в тройной системе (линия 1).

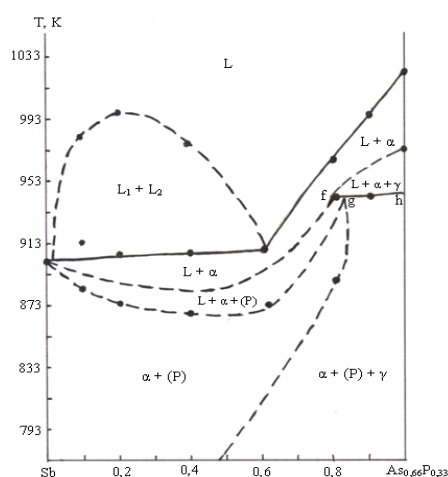


Рисунок 3 – Политермический разрез $Sb-As_{0,66}P_{0,33}$ тройной системы $P-As-Sb$

На рис.4 представлена схема фазовых процессов в рассматриваемой тройной системе $P-As-Sb$.

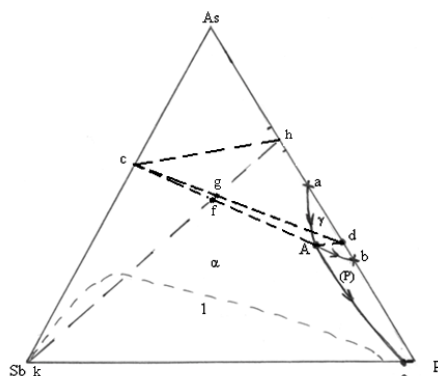


Рисунок 4 – Схема фазовых превращений в тройной системе P-As-Sb

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер фазовых равновесий в системе P – As – Sb, в целом, определяется наличием промежуточной бертоллидной фазы в двойной системе P – As, что связано с большим химическим сродством фосфора и мышьяка друг к другу. Для более тяжелых элементов пятой группы этот фактор не является определяющим, а особенности фазовых равновесий связаны с соотношением размеров компонентов. Отсутствие твердых растворов в системе Bi – As оказывает определяющее влияние на твердофазную растворимость в тройной системе Bi-Sb-As. От стороны Bi – As двухфазная область распространяется пологим ниспадающим куполом без образования максимума вглубь концен-

трационного треугольника, занимая при низких температурах большую часть его площади. Тройной твердый раствор $Bi_{1-x}Sb_xAs_y$ существует стабильно лишь при высокой концентрации сурьмы (более 0,73 ат.д.) и в узких областях, прилегающих к сторонам Bi – Sb, Sb – As концентрационного треугольника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1997. – Т.31, вып.4. – С.410-415.
2. Угай Я.А., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Лазарев В.Б. Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. – М.: Наука, 1989. – 233 с.
3. Шахтагинская М.И., Томтиев Д.С., Заргарова М.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1971. – Т.7, №7. – С.1157.
4. Удовский А.Л., Вамберский Ю.В., Иванов О.С. // Докл. АН СССР. 1973. – Т.209. – С.1377.
5. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Козлова Ю.М. // Журн. физич. химии. – 2002. – Т.76, № 9. – С. 1600.
6. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
7. Андерсон О. // Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. – Т.3, ч.Б. – Динамика решетки. – М.: Мир, 1968. – 391с.
8. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ AgBr В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ $[Ag_nBr_m]^{m-n}$

Л.В. Сотникова, Б.А. Сечкарев, М.А. Безъязычная, Ю.Н. Афонькина

В работе исследован процесс перекристаллизации частиц AgBr в присутствии $[Ag_nBr_m]^{m-n}$. Обнаружено увеличение количества двойниковых кристаллов AgBr. Исследован процесс образования частиц AgBr из раствора KBr содержащего $[Ag_nBr_m]^{m-n}$. Обнаружено, что частицы AgBr в избытке Br^- агрегируют с образованием пространственных структур. В результате перекристаллизации с течением времени, пространственные структуры приобретают кристаллический вид. Исследуемые структуры внешне подобны фигурам травления плоских кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о влиянии комплексных ионов $[Ag_nBr_m]^{(m-n)}$ на процесс образования плоских микрокристаллов (МК) в литературе обсуж-

дался неоднократно [1,2,3], но представлен в общих понятиях.

Бесспорным является факт образования зародышей плоских кристаллов в избытке

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006