

На правах рукописи



Завражнов Александр Юрьевич

**Управляемый синтез нестехиометрических
соединений и исследование фазовых равновесий
с помощью вспомогательного компонента**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Воронеж - 2004

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор Гончаров Евгений Григорьевич;

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Пашинкин Андрей Сергеевич;

доктор химических наук, профессор

Васильева Инга Григорьевна;

доктор химических наук, профессор

Яценко Олег Борисович

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова, г. Москва

Защита состоится 22 апреля 2004 года в 14 час. на заседании
диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при
Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Воронеж,
Университетская пл. 1, ауд. 243.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского
государственного университета

Автореферат разослан 19 марта 2004 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

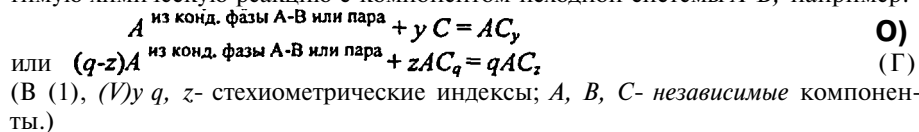
Семенова

Семенова Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

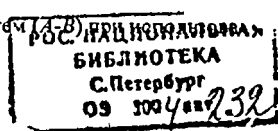
Актуальность работы. Известно, что все немолекулярные твердые фазы обладают нестехиометричностью, т.е. составы этих фаз изменяются в некоторых пределах. При этом даже небольшие вариации составов в пределах области гомогенности фазы часто приводят к существенному различию в функциональных свойствах материала. По этой причине, одна из важнейших задач неорганической химии заключается в развитии физико-химических основ направленного, управляемого синтеза, который обеспечивает получение твердых неорганических соединений с заданным составом, структурой, а, следовательно, и свойствами. Процессы синтеза связаны с необходимостью контроля фазовых превращений. Поэтому для определения условий синтеза необходимы данные о P - T - x — фазовой диаграмме соответствующей системы, без которых решение проблемы получения соединения с заданными свойствами невозможно. Вместе с тем, известные методы сканирования P - T - x - диаграмм (различные виды тензиметрии, масс-спектрометрия, оптические методы исследования пара, косвенные, например, электрофизические методы и т.д.) оказываются малопригодными во многих случаях, когда синтезируемые соединения обладают: (1) низким ($P < 10^2$ Па); или (2) слишком высоким давлением пара ($P > 10^6 - 10^7$ Па), а также (3) по причинам кинетических затруднений в достижении равновесия. Количество фаз с перечисленными свойствами очень велико, и решение задач определения фазовых диаграмм и последующего управляемого синтеза может привести к появлению материалов с новыми перспективными свойствами.

В настоящей работе разработаны физико-химические основы новых методов сканирования фазовых диаграмм и управляемого синтеза соединений, которые базируются на введении в исследуемую систему вещества, содержащего вспомогательный компонент (ВК). Это вещество (C или AC_q) вступает в обратимую химическую реакцию с компонентом исходной системы A - B , например:¹



В результате взаимодействия давление в системе может повышаться, например, если образуются летучие соединения (AC_y) или понижаться, например, если вещество A — газ, растворяющийся в расплавах с участием нелетучего компонента. В итоге, в системе устанавливается равновесие с приемлемыми давлениями паров, что позволяет обходить труднореализуемые или трудноисследуемые равновесия. Однако по причине увеличения компонентности, информация об исходной системе (A - B) может быть получена из исследований лишь некоторых гетерофазных равновесий, характеризующихся определенным распределением ВК в фазах тройной системы (A - B - C).

¹ В работе ограничивались определением диаграмм бинарных систем (A - B) при неизменной концентрации компонента C



В литературе не было найдено работ, посвященных систематизированному рассмотрению возможностей и недостатков метода вспомогательного компонента. Использовались лишь очень немногие варианты распределения ВК в фазах тройных систем. Из экспериментов извлекалась неполная информация. В настоящей работе эти недостатки устраняются. Показывается, что наиболее полная информация о системе может быть получена при одновременном измерении состава фаз и давления пара с помощью *манометрического метода*.

Кроме определения *P-T-x* фазовой диаграммы необходимо развитие основ управления нестехиометрией. К сожалению, для уже упоминавшихся соединений с малой или слишком высокой летучестью и с кинетическими затруднениями в реакциях, известные методы регулирования нестехиометрии оказываются малопригодными. Предлагаемый в настоящей работе метод позволяет не только определять фазовые диаграммы, но и управлять составом фаз в пределах областей гомогенности. Управление нестехиометрией может быть реализовано с помощью селективных транспортных химических реакций (ХТР), для которых понятие "вспомогательный компонент" и "транспортный агент" становятся очень близкими. Использование ХТР основано на избирательном введении или удалении одного из компонентов без разрушения исходного образца. Это отличает предлагаемый метод от известных способов химической перекристаллизации вещества из паровой фазы.

Таким образом, актуальность настоящей работы связана с дальнейшим развитием физико-химических основ синтеза и определения фазовых диаграмм обширной группы систем, в которых традиционные методы оказываются непригодными.

Цель настоящей работы состоит в создании физико-химических основ регулируемого синтеза нестехиометрических соединений с помощью ХТР и определения фазовых диаграмм с использованием вспомогательного компонента.

Для достижения поставленной цели, в первой части работы решали задачи, связанные с определением *P-T-x* - фазовых диаграмм:

1. Теоретический анализ фазовых равновесий который включал: (а) - отыскание в тройных системах таких вариантов равновесий с различным распределением вспомогательного компонента, тензиметрические исследования которых позволяют получать информацию о конденсированных фазах бинарной системы; и (б) - отдельное рассмотрение каждого из вариантов на предмет возможности определения фазовых диаграмм и термодинамических свойств бинарных фаз по результатам тензиметрического исследования.

2. Выбор систем, исследование которых при помощи вспомогательного компонента актуально и возможно.

3. Дальнейшее развитие известных тензиметрических методов определения фазовых диаграмм и их модернизация в соответствии с задачами эксперимента.

4. Экспериментальное определение выбранных фазовых диаграмм систем с использованием различных независимых вариантов манометрических исследований при участии вспомогательного компонента (варианты "ВК только в паре"

и "ВК, растворимый в расплаве"). Расчет парциальных и интегральных термодинамических свойств соединений. Определение областей гомогенности и выявление особенностей нестехиометрии фаз GaS и GaSe. Сопоставление результатов определения, выполненного с участием ВК и без, фазовых диаграмм систем, образующих кристаллографически родственные соединения.

Вторая часть работы посвящена созданию основ регулирования нестехиометрии твердых фаз при использовании вспомогательного компонента (транспортного агента). В этой части работы решали следующие задачи:

5. Теоретический анализ возможности селективного введения или удаления путем транспортной реакции одного из компонентов регулируемой фазы без разрушения исходного образца. Основанное на аппарате неравновесной термодинамики доказательство возможности такой эволюции некоторых ХТР - систем, при которой достигается стационарное состояние без массопереноса. Выявление параметров, определяющих направление массопереноса при эволюции системы и фиксирующих состав регулируемого образца в стационарном состоянии.

6. Экспериментальное доказательство неразрушающего управления составом нестехиометрических соединений в газотранспортных системах при достижении стационарных состояний без переноса вещества. Выявление связи между термодинамическими переменными (Γ , T , μ , $*$, \dots) и составом образца (x_i).

Научная новизна. Проведены анализ и систематизация различных вариантов распределения компонентов в тройных системах, получаемых из бинарных при введении ВК. Среди этих систем выделены такие, которые пригодны для исследования бинарных систем и промежуточных соединений. Развита теоретическая и экспериментальная основы манометрического метода, позволяющие проводить определение фазовых диаграмм обширного круга систем (прежде всего — с малолетучими соединениями), исследования которых другими методами невозможны или затруднены. Разработан новый метод построения P - T и T - x диаграмм бинарных систем, основанный на использовании данных тензиметрических исследований в тройных системах. Рассчитаны интегральные термодинамические свойства (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) образования моносульфида и моноселенида галлия.

В экспериментальной части работы при использовании *различных* вспомогательных компонентов веществ и в *различных* вариантах систем, создаваемых при помощи этого компонента, построены двумерные T - x , p_{Ga} - T , $\mu^{Ga} - T$ и $\mu^{Ga} - T$ - x - диаграммы системы Ga-Se. μ^{Ga} - химический потенциал галлия, рассчитанный относительно чистого галлия: $\mu^{Ga} = \mu_{Ga}^{конд. ф.} - \mu_{Ga}^{чист.}$ (T). Аналогичные двумерные диаграммы получены и для системы Ga-S.

Осуществлено построение $K_p^{het} - T$ (системы Ga-S-I, Ga-Se-I, Ga-Se-Cl) и трехмерной $K_p^{het} - T - x$ диаграмм, которые являются основой для прогноза при регулировании фазового и нестехиометрического состава халькогенидов галлия и индия с помощью химических транспортных реакций. (K_p^{het} — величина, часто называемая константой гетерогенного равновесия, записываемая, например, для (1) как $K_p^{het} = p_{As}/p_{S}^2$;)

Теоретически и экспериментально показана возможность управления структурой и нестехиометрией малолетучих бинарных соединений в неизотермических газотранспортных системах без разрушения исходного образца. При таком *неразрушающем транспорте* (НТ) контролируемое изменение состава образца происходит за счет частичного введения (или удаления) в образец одного из компонентов при протекании селективной транспортной химической реакции в прямом или обратном направлении. *Направление* убывающего во времени селективного переноса компонента при переходе системы от *начального* состояния к *стационарному* определяется практически только тремя параметрами: температурой образца (T_2), а также температурой (T_1) и составом шихты (x_1). Этими же параметрами определяется и стехиометрический состав регулируемого образца (x_2). Таким образом, удается избавиться химический транспорт от основных недостатков: (1) — невозможности получения крупных монокристаллов и (2) — большого числа технологических параметров. На основании анализа рассматриваемых транспортных систем с позиций неравновесной термодинамики выведена зависимость, позволяющая рассчитывать составы образца (x_2)_д задаваемые в стационарном состоянии ХТР — системы параметрами T_2, T_1, x_1 . При использовании данных манометрического эксперимента рассчитана $x_2-T_2-T_1$ — фазовая диаграмма неизотермической газотранспортной системы

"Образец системы $Ga-Se$ при T_2 — ПАР $_{Ga+Ga_2}$ -источник/геттер галлия (чистый Ga при T_1)". Эта диаграмма является аналогом равновесных фазовых диаграмм и показывает, в какую фазу и какого нестехиометрического состава превращается регулируемый образец при достижении в транспортной системе стационарного состояния без массопереноса. На примерах халькогенидов галлия и сульфидов индия осуществлена проверка выводов теоретического анализа и выявлена корреляция результатов расчета и эксперимента.

Полученные результаты позволяют сформулировать научное направление работы: развитие основ управления нестехиометрией и определения фазовых диаграмм при использовании вспомогательного компонента.

Практическая ценность. Развита и апробирована на примерах некоторых халькогенидов индия и галлия новый метод определения Р-Т-х — диаграмм, который может быть применен к обширному классу малолетучих соединений. Построенные Т-х и Р-Гдиаграммы систем Ga-S и Ga-Se и $K_p^{het}-T$ систем Ga-Se-I позволяют прогнозировать условия регулирования нестехиометрией кристаллов с использованием транспортных химических реакций. Предложенный новый метод регулирования нестехиометрии неорганических соединений с помощью неразрушающих транспортных химических реакций позволяет управлять нестехиометрией широкого класса неорганических материалов и имеет фундаментальное значение для решения основной задачи неорганической химии и материаловедения — направленного синтеза материалов с заданными свойствами. Усовершенствованные и упрощенные приемы проведения манометрических экспериментов могут быть использованы при решении обширного круга задач, связанных с измерениями давления.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Использование вспомогательного компонента (ВК) как инструмента сканирования фазовых диаграмм бинарных систем, областей гомогенности промежуточных фаз и определения термодинамических свойств этих соединений в тензиметрических исследованиях.
2. T - x и p - T , $\mu^{\#}_{Ga}$ - T и $\mu^{\#}_{Ga}$ - T - x - диаграммы систем Ga-Se, Ga-S и In-S, сканированные при помощи галогенидов галлия (индия) и включающие области гомогенности промежуточных фаз.
3. Сходство специфических форм областей гомогенности кристаллохимически близких соединений $A^{III}B^{VI}$ и $A^{IV}B^V$, исследованных, при участии ВК (GaSe) и без него (GeAs₂, SiAs₂, SiAs).
4. K_p^{het} - T и K_p^{het} - T - x диаграммы систем Ga-Se-I, Ga-S-I, In-S-Cl, которые являются основой при расчетах составов халькогенидов галлия и индия в неразрушающем галогенидном транспорте.
5. Новый метод регулирования нестехиометрии бинарных соединений без разрушения исходного образца при использовании селективного химического газового транспорта.
6. Физико-химические основы селективного газотранспортного процесса, заключающегося в переходе закрытой неизотермической системы к стационарному состоянию, при котором состав регулируемого образца (x_2) определяется только тремя параметрами (T_2 , T_1 , x_1).
7. Управление политипической структурой и нестехиометрией моноселеонида галлия с помощью селективных газотранспортных реакций.

Публикации и апробация работы. По материалам работы опубликовано 25 статей в и Российских реферируемых журналах или в Международных журналах дальнего зарубежья (4 публикации). Опубликованы тезисы 22 докладов. Получены 2 авторских свидетельства. Основные результаты работы доложены на 15 региональных, республиканских, Всесоюзных и Международных конференциях симпозиумах и семинарах, в том числе: 10-th International Iupac Conference on High Temperature Materials Chemistry, 10-14 April 2000, Julich, Germany ; 8-th European Conference on Solid State Chemistry, Oslo, July 2001; 17-th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Book of Abstracts. July 28 - August 02, University of Rostock, Germany, 2002; I Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" ФАГРАН 2002, Воронеж, 11-15 ноября 2002 г.; Сложные оксиды, халькогениды и галогениды для функциональной электроники Тез. докл. X научно - техн. конф., Ужгород, 26-29 сентября 2000 г.; Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов : Тез. докл. IX Научно-техн. конф. 7-10 октября 1998 г.-Ужгород, 1998; 5-ая рег. научн.конф."Проблемы химии и химической технологии ЦЧ региона" Липецк, 24-25 декабря 1997 г.; Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. Всерос. конф. молодых ученых 25-26 июня 1997 г. - Саратов, 1997 г.; Структура и свойства кристаллических и аморфных материалов: Тез. докл. конф. 12-14 марта 1996 г. - Н. Новгород, 1996 г.; I Всес. конф. "Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекулярной решеткой для новой техники" Нижний Новгород, 1991 г.; III Всес. конф. "Материаловедение халькогенидных полупроводников", Черновцы, 1991 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав с изложением результатов теоретических и экспериментальных исследований, заключения и общих выводов и приложения; содержит 340 страниц машинописного текста, включая 55 таблиц в основном тексте и 33 в приложении, 121 рисунок в основном тексте, библиографический список из 302 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Глава 1. Определение P - T - x диаграмм и термодинамических свойств бинарных фаз при использовании ВК: теоретический анализ

Как уже отмечалось выше, при введении независимого вспомогательного компонента в бинарную систему, эта система превращается в тройную. При определенном распределении вспомогательного компонента в сосуществующих фазах, исследование гетерогенных равновесий в этой системе позволяет получать информацию о P - T - x диаграмме бинарной системы. Первоочередной задачей настоящей работы было отыскание наибольшего числа таких вариантов гетерогенных равновесий. Задачу решали в применении к тензиметрических методам исследования, что предполагает существование пара в системе.

Показывается, что в зависимости от природы веществ и выбранных диапазонов температур и концентраций, вспомогательный компонент может различным образом распределиться между различными фазами тройной системы. Примесный компонент может *раствориться* в имеющихся фазах или (и) сформировать новую конденсированную фазу со своим участием. Поскольку требовалось получить информацию о состоянии *бинарной* системы, рассматривали только такие *предельные случаи*, когда растворимость компонента C оказывается заметной лишь в некоторых фазах. С учетом этого ограничения, а также правила фаз были отобраны для дальнейшего анализа варианты равновесий, представленные на Рис. 1. Большая часть этих вариантов не применялась ранее в задачах исследования бинарных диаграмм и фаз.

1.1. Вариант 1.1. Вспомогательный компонент накапливается в паре. Отмечается, что среди равновесий с участием ВК наибольший интерес представляют такие, когда вспомогательный компонент присутствует практически исключительно в паре (в дальнейшем - вариант "ВК только в паре"). В настоящей работе этот вариант рассматривается наиболее подробно. Сформулированы требования к фазам и компонентам тройной системы, необходимые для использования таких равновесий в указанных целях.

1. Требуется, чтобы при взаимодействии ВК с гомогенными или гетерогенным образцом системы A - B в паровую фазу переводился бы один из компонентов образца.

$$A_{\text{из конд. образца системы } A-B} + yC^{\text{пар}} = AC_y^{\text{пар}} \quad (2)$$

$$\text{или } (q-z)A_{\text{из конд. образца системы } A-B} + zAC_q^{\text{пар}} = qAC_z^{\text{пар}} \quad (2')$$

В 2 и 2', z и q – индексы при молекулярных формах AC_q и AC_z . Далее вместо записи «из конд. образца системы А-В» используется обозначение «конд.»

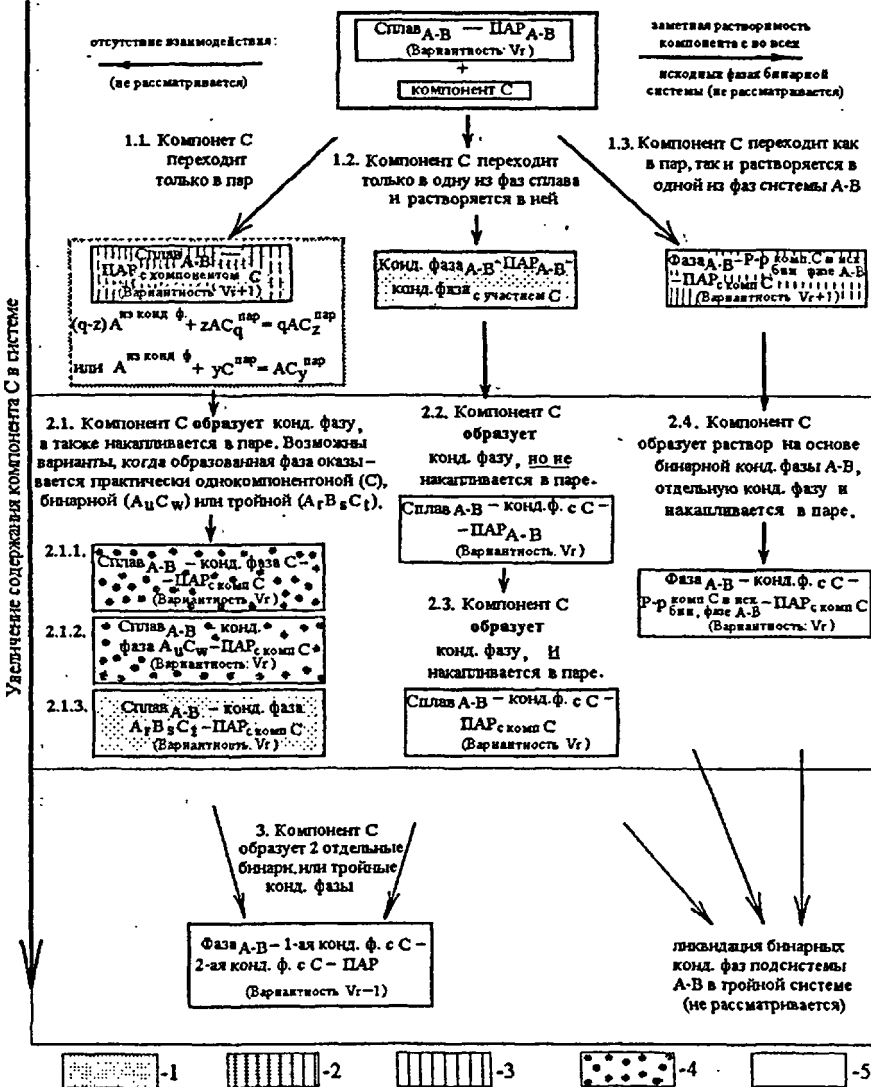


Рис. 1. Возможные варианты равновесий в тройных системах $\{A-B + C\}$, которые могут быть использованы для исследования бинарных диаграмм. Обозначения: 1 - имеются некоторые литературные данные; 2 - проведен детальный анализ на нескольких системах; 3 - сведения не найдены, 4 - пока нет данных и примеров для анализа.

2. Реакция (2) (или 2') должна быть заметно обратимой.

3. Важно также, чтобы положение равновесия (2) или (2') заметно зависело от температуры - это позволяет изменять состав бинарной конденсированной фазы при варьировании температуры. В дальнейшем для определенности равновесие будем записывать так, чтобы значение энтальпии в реакциях (2) или (2') было положительным ($\Delta_r H > 0$).

4. Растворимость компонента C в конденсированных фазах бинарной системы $A-B$ должна быть пренебрежимо малой.

5. Для экспериментов, в которых используется только манометрический метод, необходимо, чтобы смещение равновесия влекло за собой *изменение числа молей вещества в паре* ($y \neq 1$ для (1.1); $q \neq z$ для (1.1')), а сам пар подчинялся закону идеального газа.

Рассмотрен алгоритм постановки тензиметрического эксперимента. Показывается, что исследование можно спланировать так, чтобы получать информацию об областях гомогенности бинарных фаз. Например, если в эксперименте вместе с паром сосуществуют две соседние промежуточные фазы системы $A-B$ (на основе $A_n B_m$ и $A_{n-x} B_m$; Рис. 2а), то при соответствующей планировке эксперимента одна из этих фаз может оказаться полностью израсходованной при температурном смещении равновесия (3) :

$$\frac{1}{x} A_n B_m \uparrow_B + y C^{\text{пар}} = \frac{1}{x} A_{n-x} B_m \uparrow_A + A C_y^{\text{пар}} \quad (3)$$

Можно ожидать, что смена характера равновесия с трехфазного на двухфазный, происходящая в точке F (F, F''), приводит к излому на температурной зависимости давления пара (Рис. 2б). Повышение температуры будет по-прежнему смещать равновесие (1) вправо, что вызовет обеднение фазы нестехиометрическим компонентом A . В некоторой точке H (при T_n ; P_n) эта фаза окажется насыщенной компонентом B . При $T > T_n$ произойдет образование новой фазы, более богатой компонентом B , и равновесие в системе снова станет трехфазным (см. Рис. 2а-в (линия HJ), а также Рис. 2в). Новое изменение характера равновесия должно приводить к очередному излому на температурной зависимости давления пара (в точке H - при T_n ; P_n).

Показано, что при выполнении перечисленных требований к системе, данные по температурным зависимостям давления пара позволяют рассчитать состав пара и, далее, - по $P-T$ - координатам точек излома — определить координаты T и X для границ областей гомогенности фазы $A_n B_m$. Однако $P-T$ - координаты точек излома определяются неточно, а представление $P-T$ является очень неудобным по причине зависимости результатов от концентрации ВК, которую сложно поддерживать постоянной в разных опытах.

² Равновесие (3) представляет собой частный случай равновесия (2); индексы n, m, x выбраны как рациональные числа. Для обозначения переменного состава фаз используется подчеркивание сверху; для обозначения состояния фазы на границе области гомогенности — вертикальная черта справа с подписью, каким из компонентов (A или B) насыщена фаза.

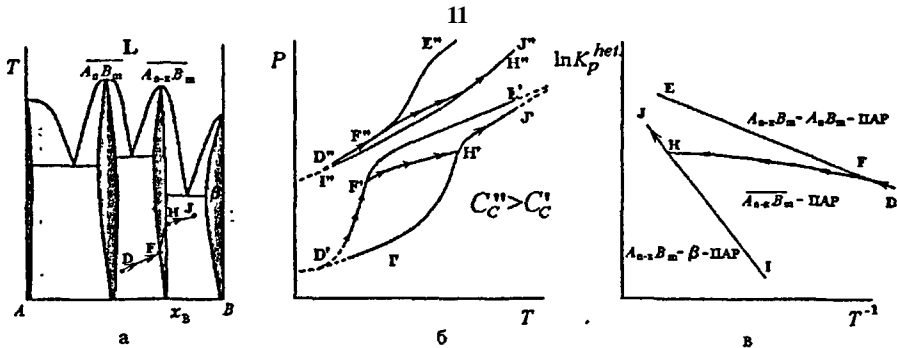


Рис. 2: Схема прохождения различных фазовых областей в диаграмме $A - B$ при смещении вправо равновесия (1.1) при увеличении температуры (а) и соответствующие изменения давления P (б) и величины K_p^{het} (в). Различные линии на рис. (б) и (в) соответствуют следующим равновесиям:

$$DE (D'E', D''E'') - A_n B_m \bar{\Gamma}_B - A_{n-x} B_m \bar{\Gamma}_A - \text{ПАР}_{(C \text{ участвует в } C)};$$

$$HF (H'F', H''F'') - \text{равновесия в области } \overline{A_{n-x} B_m} - \text{ПАР};$$

$$IJ (\Gamma'J', \Gamma''J'') - \beta \bar{\Gamma}_A - A_{n-x} B_m \bar{\Gamma}_B - \text{ПАР};$$

H, F – точки, отвечающие смене характера равновесия. Стрелочками помечено "прохождение" областей различных фазовых равновесий, и изменение состава конденсированной части системы при смещении равновесия (1).

С целью повышения точности определения координат границ области гомогенности, а также – для контроля корректности каждого из экспериментов предложено использовать переход от величин (T, P) к координатам $K_p^{het} - T$, где K_p^{het} – легко определяемая из данных эксперимента величина, обычно называемая константой гетерогенного равновесия, которая связывает парциальные давления форм-участников этого равновесия. Например, для (2)

$$K_p^{het} = \frac{p_{ACy}}{p_C^y}, \quad (4)$$

где p_{ACy} и p_C – парциальные давления паров соответствующих компонентов, выраженные относительно стандартного давления P^0

$$p_i = p_i/P^0. \quad (5)$$

Отмечается, что K_p^{het} является важной промежуточной величиной при построении $p_A - T, T - x, \mu_A^* - T$ – диаграмм (p_A – парциальное давление паров компонента A , μ_A^* – химический потенциал компонента A в конденсированной фазе, рассчитанный относительно потенциала компонента A в чистом конденсированном состоянии (μ_A^0):

$$\mu_A^* = \mu_A^{к.ф.} - \mu_A^0. \quad (6)$$

Важность и полезность величины K_p^{het} вытекают из ее связи с химическим потенциалом компонента A в конденсированной части системы:

$$\mu_A^{конд.}(P, T, x) = RT \cdot \ln K_p^{het} + F(T). \quad (7)$$

где $F(T) = \mu^0_{ACy}(T) - y \cdot \mu^0_C(T)$, (8)

а $\mu^0_{ACy}(T)$ и $\mu^0_C(T)$ – стандартные химические потенциалы форм AC_y и C .

С учетом выведенных зависимостей K_p^{het} от давления, состава и температуры предсказывается, что: (1). При умеренных величинах давления (до 10^6 Па) влияние давления на K_p^{het} пренебрежимо мало; (2). Представление данных рассматриваемого тензиметрического эксперимента в виде зависимости $\ln K_p^{het} = f(T^{-1})$ должно быть очень похожим на представление данных обычного тензиметрического эксперимента (без ВК) в координатах $\ln P = f(T^{-1})$ (Рис. 2в). Приведены алгоритмы расчета $T-x$ и $p-T$ — диаграмм исходя из данных $K_p^{het} = f(T^{-1})$. Показано, что тензиметрические данные позволяют вычислять и интегральные термодинамические характеристики (энергию Гиббса, энтальпию и энтропию образования фазы).

Отмечается, что весь теоретический анализ для систем "Конденсированная(ые) фаза(ы) системы А-В — ПАРС участием компонента С" строился в предположении, что растворимость ВК настолько мала, что не влияет на термодинамические свойства фаз исследуемой бинарной системы. Вопрос об искажении информации рассматривается с квазихимической точки зрения на примере растворения примеси С в твердой фазе АВ, в которой предполагается, что из точечных дефектов существуют только вакансии, а компонент С может замещать только атомы компонента В: $C^{nap} = C_B^x + V_A^x$. Сделан вывод, что для корректных исследований нестехиометрии с участием вспомогательного компонента растворимость этого компонента в бинарных конденсированных фазах должна быть заметно меньше ширины области гомогенности. Вместе с тем, подчеркивается, что более надежные выводы о пригодности использования того или иного вспомогательного компонента могут быть сделаны по результатам эксперимента с использованием двух основных критериев: (1) постоянства величины K_p^{het} для трехфазного равновесия одного и того же типа при изменениях концентрации ВК; (2) неизменности данных по p_A-T , $\mu_A^{\#}-T$ и $T-x$ - диаграммам при переборе различных химических веществ в качестве вспомогательного компонента.

Рассматриваются другие источники искажения информации о бинарных фазах, к числу которых относится, прежде всего, существование в паре неучтенных молекулярных форм. Отмечается, что даже если удастся идентифицировать саму форму, то учет ее термодинамических характеристик всегда будет вносить дополнительную погрешность при получении данных. По этой причине ВК выбирается таким образом, чтобы в паре существовали только две молекулярные формы, связанные единственным гетерофазным равновесием.

Проведен анализ литературы по изучению бинарных фаз с использованием вспомогательного (третьего) компонента в равновесиях типа "ВК только в паре". В основном, рассматриваемые работы касались исследований оксидов и сульфидов в равновесиях с H_2/H_2O , CO/CO_2 и H_2/H_2S . Отмечается, что в большинстве работ пар ВК применялся только для изменения состояния (в первую очередь - состава), но не для получения информации через величину давления пара; таким образом, использовались далеко не все преимущества метода.

Вариант 1.2. Вспомогательный компонент растворяется в одной из бинарных фаз сплава, но практически отсутствует в паре. Кратко рассматривается вариант обратный предыдущему случаю ("ВК только в паре"). Отмечается значительное количество работ, посвященных использованию данного

варианта в задачах синтеза твердых фаз с высокой упругостью пара (метод кристаллизации из расплава с индифферентным растворителем). Вместе с тем, отмечается такой серьезный недостаток рассматриваемого варианта, как захват растущим бинарным кристаллом тройного расплава, что понижает степень чистоты и структурное совершенство образцов.

Вариант 1.3. ВК заметно растворяется в одной из имеющихся бинарных фаз, а также присутствует в паре. Определение T - x диаграмм по растворимости газов в расплавах. В этом варианте наибольший интерес представляют собой системы, в которых растворимость пара вспомогательного компонента в жидкой фазе (расплаве) *мала, но заметна* (вариант "ВК, растворимый в расплаве"). Тогда при температурах, начиная с которых в системе появляется жидкая фаза (расплав), открывается возможность тензиметрического исследования границ области гомогенности бинарных фаз. Необходимые требования к компонентам и фазам тройной системы включают: (1) — измеримую, но невысокую растворимость газа в жидкости ($x_c = 0.01-0.1$ мол.%) — чтобы криоскопический эффект (понижение температур смены фазовых равновесий под влиянием примеси газа в расплаве) не вносил существенных искажений при определении координат линии солидуса и эвтектической точки; (2) - сохранение постоянным в процессе растворения *состава пара*, т.е. полная *неселективность* взаимодействия пара и жидкости; (3) - идеальность пара; (4) - инертность пара к исследуемому твердым фазам и (5) - пренебрежимо малую растворимость в них.

Расчеты основаны на законе Генри и "правиле рычага". Прогнозируется температурная зависимость давления пара ВК в эвтектических (для системы $A-B$) расплавах, находящихся в равновесии с твердыми фазами, в которых ВК практически нерастворим (Рис. 3). При температурах, недостаточных для образования жидкой фазы, зависимость $P=f(T)$ в системе "Сплав $A_{1-x}B_x$ - индифферентный газ C " подчиняется уравнению состояния идеального газа (участок $\backslash QR \backslash$ Рис. 3 б). Достижение температуры **начала плавления** образца (эвтектическая горизонталь) должно сопровождаться резким падением давления за счет растворения части газа в жидкости (участок $\backslash RX \backslash$ Рис. 3 б). Изменение давления в системе при дальнейшем нагревании до пересечения линии ликвидуса зависит от соотношения количеств жидкой и твердой фаз. Если растворимость газа в жидкости не слишком резко меняется с температурой, то на этом участке нагревание должно приводить к дальнейшему уменьшению давления в системе, поскольку количество растворителя для газа возрастает (участок $\backslash XY \backslash$). Наконец, достижение температуры полного плавления шихты (ликвидуса) приведет к очередной смене температурной зависимости давления газа (участок $\backslash Y2 \backslash$).

Наиболее важной для исследования является температурная зависимость на участке $\backslash XY \backslash$ Рис. 3 б. Нахождение температур, соответствующих точкам "Y" для различных составов $A_{1-x}B_x$ позволяет построить кривую ликвидуса. Тогда при известном ликвидусе закон Генри и "правило рычага" позволяют определить линию солидуса.

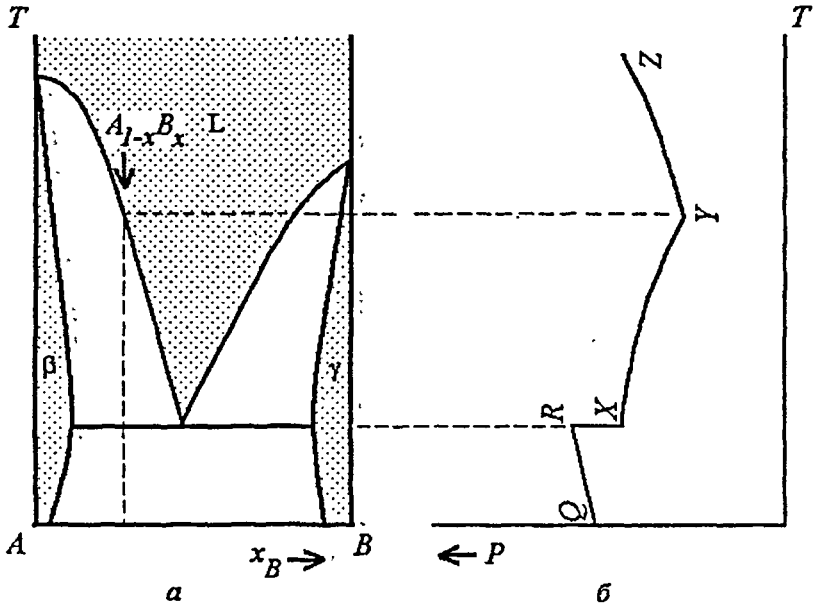


Рис. 3. T - x -проекция диаграммы системы A - B (а) и прогнозируемая температурная зависимость давления вспомогательного газа над гетерофазным составом $A_{1-x}B_x$ (б).

Для построения участка T - x - фазовой диаграммы справа от эвтектического состава рекомендован следующий алгоритм:

I. Синтезируют серию гетерогенных сплавов $A_{1-x}B_x$ различного состава.

II. Для каждого сплава $A_{1-x}B_x$ исследуют температурную зависимость давления C -содержащего газа. Далее следуют вычислительные процедуры. В первую очередь из полученной зависимости находят давление и температуру, соответствующие *полному* плавлению образца $A_{1-x}B_x$. (точка "Y" Рис. 3 б). Этим величинам давления и температуры для каждого сплава ставят в соответствие *состав* жидкости, т.е. определяют точку на линии ликвидуса. (Состав жидкости после полного плавления совпадает с известным заранее валовым составом образца.) Проведение серии таких экспериментов, выполненных для сплавов различного состава, дает зависимость $x_L = f(T)$, т.е., линию ликвидуса;

III. Определяют величины констант Генри (k) в точках на линии ликвидуса для каждого сплава (в работе приводятся соответствующие алгебраические выражения). Далее по нескольким точкам подбирают температурную зависимость $k = f(x_{liq}; T_l(x_{liq}))$, где x_{liq} , $T_l(x_{liq})$ - состав и температура, соответствующие ликвидусу. Рассчитанная по такой зависимости константа Генри отражает изменения растворимости газа в гомогенной жидкой фазе при изменениях температуры и состава согласно линии ликвидуса.

IV. Обрабатывают данные зависимости $P=f(T)$ для различных сплавов на участке от начала до полного плавления (кривая ХУ Рис. 3 б). В этой области правило рычага позволяет для каждой температуры найти состав, соответствующий линии солидуса:

$$x_S = x_{\text{сна}} - N_L \cdot \frac{x_L - x_{\text{сна}}}{N_{\text{сна}} - N_L}, \quad (9)$$

где $N_{\text{спл}}$ и N_L - числа молей твердой и жидкой фаз; x_S и x_L - составы (в мольных долях) этих фаз, $x_{\text{спл}}$ - интегральный состав исходного сплава. Величина x_L , состав на линии ликвидуса, - определяется на шаге II, либо заимствуется из литературы, а N_L выражается с учетом закона Генри, материального баланса по растворенному газу и уравнения идеального газа как:

$$N_L = (N_G^0 - \frac{VP_i}{RT_i}) \cdot (\frac{k(x_{liq}, T_i(x_{liq}))}{P_i} - 1), \quad (10)$$

где P_i, T_i - давление и температура, отвечающие равновесию "расплав с растворенным газом — твердая фаза — газ", $k(x_{liq}; T_i(x_{liq}))$ - константа Генри, характеризующая растворимость газа в расплаве, температура и состав которого соответствуют (для диаграммы бинарной системы) линии ликвидуса; N_G^0 — количество газа, взятого для опыта.

1.4. Варианты перехода от бинарной системы к тронной без изменения числа степеней свободы. В этой части работы рассматриваются варианты равновесий, объединяемые таким распределением ВК, когда этот компонент образует новую конденсированную фазу со своим участием, а также, частично, переходит в пар. Основное назначение содержащей ВК конденсированной фазы (Φ_2) состоит в ее функции *донора или геттера* одного из компонентов по отношению к исследуемой бинарной фазе (Φ), выполняемой при смещении гетерофазных равновесий типа Φ_1 - Φ_2 -ПАР. Новая конденсированная фаза, содержащая ВК, может быть практически однокомпонентной, бинарной или тройной (Рис. 1, варианты 2.1.1.-2.1.3). По причине отсутствия литературных примеров для первых двух случаев, проведен теоретический поиск и термодинамический анализ систем, для которых обсуждаемые варианты равновесия возможны, а их использование в задачах исследования бинарных диаграмм и фаз актуально. В качестве примеров рассмотрены равновесия в системах Ga-C-S (примесная твердая фаза - графит; пар - CS_2 , CS) и Ga-N-S (примесная твердая фаза - GaN; пар - N_2). Проанализирована возможность использования этих равновесий для определения фазовых диаграмм и свойств сульфидов галлия. Для вариантов равновесий с участием *тройной* конденсированной фазы рассмотрены случаи узко- и широкомогемогенных фаз с участием ВК; для последнего варианта проанализирована литература. Указывается на перспективность этого варианта для нахождения коэффициентов активности компонентов в солевых системах с непрерывным рядом твердых растворов по давлению паров воды в равновесиях "Твердый p-p - водный p-p - пар H_2O ".

Отмечается, что по другим вариантам равновесий пока не было найдено никаких литературных данных или подходящих термодинамически обоснованных примеров. Эти варианты (обозначенные номерами 2.2., 2.3, 2.4 и 3 на Рис. 1) даются в настоящей работе только как принципиально возможные. В заключительной части главы (часть 1.5) обосновывается, что наиболее перспективным в задачах исследования и синтеза является использование таких вариантов равновесий, в которых введение ВК увеличивает число степеней свободы на единицу, и, прежде всего, - вариантов 1.1 и 1.3 (по схеме Рис. 1).

Глава 2. Системы и вспомогательные компоненты для экспериментального определения фазовых диаграмм и управляемого синтеза. Для тензиметрии со вспомогательным компонентом (варианты 1.1 и 1.3 по схеме Рис. 1) в качестве рабочих *объектов* выбраны системы $A^{III}B^VI$ (где $A = Ga, In$; $B = S, Se$) и промежуточные фазы в этих системах, а в качестве самих *вспомогательных компонентов* — галогены (Hal ; $Hal \neq F$) в исходной форме $GaHal$ или $InHal$. Такой выбор связан с (1) — практической важностью соединений в этих системах в качестве перспективных материалов нелинейной оптики и возможностью дальнейшего улучшения свойств этих материалов при управлении нестехиометрией; (2) - невозможностью или крайней затрудненностью подробного исследования фазовых диаграмм $Ga(In)-Ch$ ($Ch = S, Se$) и свойств промежуточных фаз какими-либо методами без участия ВК; (3) - подходящими химическими свойствами компонентов; (4) - возможностью перебора в роли ВК различных компонентов с близкими химическими свойствами (требование, которому отвечают галогены); (5) - возможностью сравнения областей гомогенности изучаемых соединений с такими областями для родственных по структуре и характеру связей соединений.

Системы M-Ch ($M=Ga, In$; $Ch = S, Se$). Проводится обоснование сделанных первичных предположений. Отмечается, что общий вид фазовых диаграмм этих систем известен и не вызывает сомнений: в очень похожих фазовых диаграммах систем $Ga-Se$ и $Ga-S$ реализуются фазы \overline{GaCh} и $\overline{Ga_2Ch_3}$; в системе $In-S$ - фазы \overline{InS} , $\overline{In_6S_7}$, $\overline{In_2S_3}$. Области гомогенности промежуточных фаз изучены явно недостаточно. Отсутствуют надежные сведения по $P-T$ проекциям фазовых диаграмм. Известно, что фазы $\overline{M_2Ch_3}$, обогащенные металлом, обладают достаточно низким давлением насыщенного пара ($P < 10^2$ Па); давление пара над монохалькогенидами еще меньше.

Моносulfид и моноселенид галлия являются соединениями со слоистой кристаллической решеткой. Основу структуры составляют четырехслойные пакеты $-Ch-Ga-Ga-Ch-$ ($Ch = S, Se$). Слабость Ван-дер-ваальсовского взаимодействия между отдельными пакетами приводит к возможности их различного чередования в трехмерном кристалле, что приводит к существованию различных политипов. Отмечается близость слоистых структур халькогенидов галлия и некоторых соединений $A^{IV}B^V$ - арсенидов кремния и германия.

Системы M-Hal (M=Ga, In; Hal — галоген; **Hal≠F**). Галогениды индия и, особенно, галлия обладают высокой упругостью пара уже при умеренных температурах (300-500 °С). В парах йодидов галлия при температурах 600-800 °С и давлениях, соизмеримых или меньших атмосферного, в заметных количествах существуют только две молекулярные формы: GaI_3 и GaI . Для равновесия с чистым металлическим галлием эти формы связаны равновесием $2\text{Ga}^* + \text{GaI}_3^{\text{пар}} = 3 \text{GaI}^{\text{пар}}$. Моно- и тригалогенидные формы преобладают, и в равновесиях с участием бромидов и хлоридов галлия. В случае галогенидов индия состав пар становится более сложным; обычно преобладают формы **InHal** и **In₂Hal₄**.

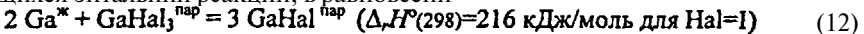
Бинарные системы Ch-Hal и тройные системы M-Ch-Hal (M=Ga, In; Ch=S, Se; Hal=Cl, Br, I). Как известно, сера и селен образуют с хлором, и бромом неустойчивые соединения, которые практически нацело диссоциированы при температурах выше 600 °С и давлениях ниже атмосферного. Йод вообще не образует с селеном или серой устойчивых соединений. Тройные соединения (типа MChHal) известны и существуют до 500-700 °С; однако при нагревании они дают высокие давления паров, инконгруэнтно сублимируя с образованием твердых сесквихалькогенидов индия или галлия и пара тригалогенидов этих элементов.

Прогноз равновесий в тройных системах M-Ch-Hal с участием конденсированных халькогенидов галлия. С учетом изложенного предполагали, что при создании небольших концентраций тригалогенидов галлия и индия в тензиметрическом эксперименте гетерогенное равновесие пара с участием галогена и твердых халькогенидов галлия можно записать как

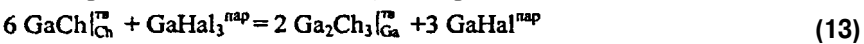


где $\text{Ga}^{\text{к. ф.}}$ относится к галлию, входящему в состав халькогенидов. Вклад других молекулярных форм при необходимости можно учесть при введении *гомогенных* равновесий, связывающих эти формы в паре.

Показывается, что в условиях одинаковой исходной концентрации тригалогенида температурные зависимости пара должны определяться фазовым составом конденсированной части системы. Так, по причине значительно различающихся энтальпий реакций, в равновесии



давление пара должно быть большим, чем в равновесии



(при одинаковых температуре и концентрации исходного GaHal_3).

Положительные величины энтальпии в равновесии (11) (и в равновесиях (12) и (13) как его частных случаях) приводят к тому, что увеличение температуры приводит к смещению этого равновесия вправо (так же, как и (12) и (13)). В случае, если в равновесии с паром находится единственная конденсированная фаза (например, GaSe), это позволяет при нагревании обеднять эту фазу галлием. Если же таких фазы две (см., например, (12) и (13)), то увеличение температуры должно приводить к расходованию фазы - вплоть до ее полного исчезновения. При пошаговом увеличении температуры в манометрическом экспе-

рименте можно добиться последовательной смены равновесий:



(При уменьшении температуры эти же равновесия будут чередоваться в обратной последовательности.)

С учетом закона Дальтона и материального баланса по йоду выведены соотношения, позволяющие рассчитывать парциальные давления и состав пара, а также - состав конденсированных фаз по данным манометрического эксперимента. На основании изложенного полагали, что управление равновесиями (11) или (12) посредством изменения температуры в тензиметрическом эксперименте дает возможность получать весь спектр информации, который обсуждался в главе 1.

Глава 3. Методика тензиметрических исследований со вспомогательным компонентом. Основным методом исследования бинарных фазовых диаграмм и свойств промежуточных фаз был манометрический метод в варианте со свободным объемом. Последнее добавляет к важнейшим характеристикам метода возможность изменения состава конденсированной фазы за счет перехода в пар заметных количеств вещества. Исследование сульфидов и селенидов галлия при помощи галогенидов GaHal_3 планировалось в диапазонах давлений от десятков мм. рт. ст. до нескольких атмосфер при температурах до 1000°C . Для таких исследований использовали усовершенствованную конструкцию на основе известной схемы (кварцевый плоскомембранный стрелочный нуль-манометр, расположенный в вертикальной цилиндрической печи; оптическое проецирование изображения подвижной и индикаторных стрелок на плоский экран). Усовершенствование состояло в таком развороте нуль-манометра на 180° , что рабочая камера с веществами оказывалась вверху, а компенсационная камера с отводной трубкой - внизу (Рис. 4). Для предотвращения попадания веществ на мембрану использовали рабочую камеру нуль-манометра, имеющую вид "непроливаемой чернильницы" (см верхнюю часть Рис. 4). Этот прием практически устранял колебания стрелки и уменьшал дрейф нулевого положения стрелки. В результате становились возможными эксперименты при температурах до 1000°C и давлении до $4 \cdot 10^5$ Па при погрешности в измерении до (2-133) Па.

В работах с сульфидами индия ожидалось существенно более низкие температуры и, главное, давления. По этой причине необходимо было существенно повысить точность измерений. Кроме того, старались максимально упростить эксперимент. С учетом этих требований была создана новая манометрическая установка, значительно отличающаяся от описанных в литературе. Изменения касались как компенсационной части (нуль-манометр + регистрирующая нулевое положение схема), так и прибора, измеряющего давление компенсирующего газа. Используемая нами конструкция кварцевого нуль-манометра с плоской мембраной не содержала стрелок и тяжей (Рис. 5). В новой конструкции удалось избавиться - (1) - от значительной хрупкости конструкции; (2) - сложности процесса изготовления. Состояние мембраны контролировали по положению на экране световой полосы от отраженного от мембраны лазерного луча.

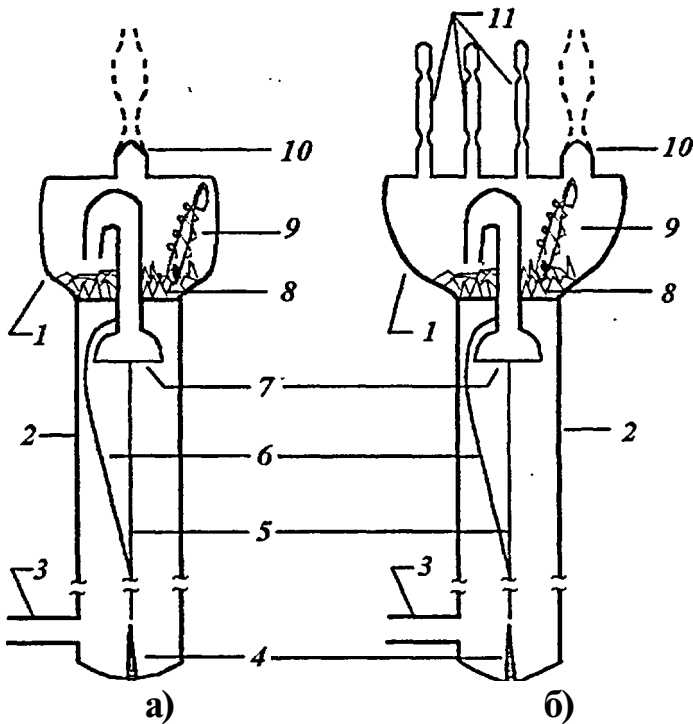


Рис. 4. Схема нуль-манометров, используемых в работе по системам Ga-Ch-Hal (Ch = S, Se; Hal = Cl, I). а). Обычно используемый нуль-манометр; б). Нуль-манометр многоразового использования для высоких температур
 Обозначения: 1, 2 - реакционная и компенсационные части нуль-манометра. 3 - кварцевая трубка для соединения манометра с компенсационной и измерительной системами. 4 - неподвижная стрелка сравнения. 5 - подвижная стрелка. 6 - тяж, увеличивающий чувствительность манометра. 7 - мембрана. 8 - конденсированная часть (шихта) исследуемой бинарной системы. 9 - вскрытая ампулка с о вспомогательным компонентом. 10 - место отпайки реакционной камеры после вакуумирования (Пунктиром обозначены оливка с перетяжкой, используемые в двустороннем вакуумировании нуль-манометра перед началом эксперимента); 11. Трубочки для разгерметизации системы и введения вещества в манометре многоразового использования.

Для увеличения отражательной способности плоской мембраны ее кварцевую поверхность покрывали (путем химического осаждения) тонкой, пурпурной на просвет пленкой золота. Дополнительным преимуществом такой конструкции является возможность горизонтального расположения манометра и печи, что облегчает создание в печи условий, максимально близких к изотермическим.

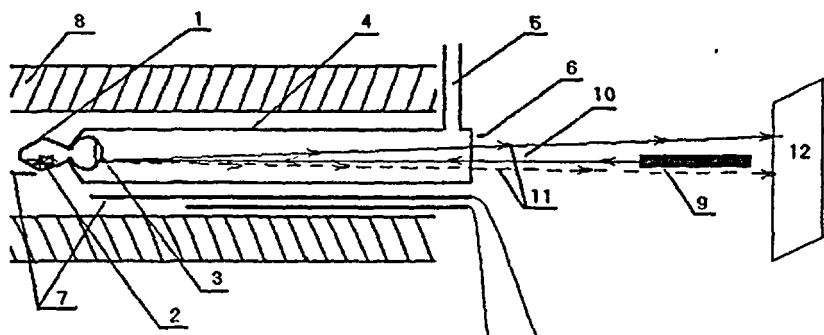


Рис. 5. Принципиальная схема тензиметрического эксперимента с плоским зеркальным нуль-манометром и оптической регистрацией положения мембраны

Обозначения: 1 - реакционная камера нуль-манометра с исследуемым веществом (2); 3 - отражающая позолоченная мембрана; 4 - компенсационная камера нуль-манометра; 5 - трубка для сообщения с измерительной частью манометрической системы; 6 - "дно" компенсационной камеры манометра из оптического кварцевого стекла; 7 - термопары; 8 - горизонтальная цилиндрическая печь; 9 - лазер; 10 - падающий на мембрану луч; 11 - траектория отраженного луча (пунктиром обозначена траектория для деформированной мембраны); 12 - экран.

В компенсационной части манометра жидкостные манометры были заменены на систему из трех пьезорезистивных датчиков, покрывающих в сумме диапазон давлений от $1 \cdot 10^3$ до $7 \cdot 10^5$ Па. Датчики подключаются к источнику постоянного напряжения ($\mathcal{E}/_{\text{вх}} \approx 5$ В). Для нахождения давления использовалась формула $P = \alpha \cdot (U_{\text{вых}}/U_{\text{вх}}) + \beta$, где $U_{\text{вых}}$ и $U_{\text{вх}}$ - выходное и входное напряжение датчика, которые измерялись цифровым вольтметром В7-28 с точностью до 1 мВ; α и β - индивидуальные коэффициенты датчика, которые уточнялись в ходе калибровки. После калибровки датчиков и тестирования всей манометрической системы выявлено, что при работе с наиболее чувствительным датчиком МРХ 5050 погрешность в интервале температур до 750°C и давлений от 1 до 50 кПа не превышает ($1/2 \cdot 133$) Па. Калибровка проводилась с применением жидкостного (ртутного) манометра. Тестирование выполняли с использованием в качестве эталонных веществ монойодида индия (InI) и серого мышьяка, подвергнутых многократной перегонке для очистки. Отмечается хорошая воспроизводимость результатов тестирования системы и хорошее согласование полученных значений давления насыщенного пара указанных веществ с литературными данными.

Глава 4. Определение фазовых диаграмм систем Ga-Se, GaS и InS нуль-манометрическим методом с использованием галогенидов галлия и индия. По исследованию фазовой диаграммы системы Ga-Se (Рис. 6) с использованием йодидов галлия (вариант "ВК" только в паре) было проведено 17 экспериментов, в том числе - 7, в которых исследовалась область гомогенности GaSe.

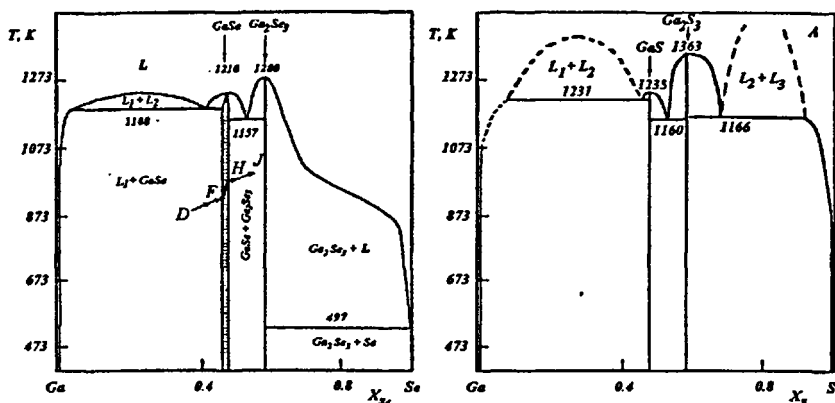


Рис. 6. $T-x$ - фазовые диаграммы систем Ga-Se и Ga-S и изображение возможного изменения состава конденсированных фаз, равновесных с галогенидами галлия при увеличении температуры в системе (ломаная $DFHJ$)

При постановке манометрического эксперимента в реакционную камеру вводили вскрытый контейнер с нужным количеством тригалогенида галлия и навеску гомо- или гетерогенного сплава системы Ga-Se. Нуль-манометр подвергли двустороннему вакуумированию до остаточного давления $5 \cdot 10^2$ Па, и размещали в печи. Температуру регистрировали тремя ХА-термопарами (расположенными по длине рабочей камеры) и цифровым вольтметром В7-28. Эксперимент вели в режимах как пошагового увеличения, так и уменьшения температуры. Свободный объем реакционной камеры нуль-манометра варьировали в различных экспериментах от 9.9 до 38.3 мл, массу трийодида галлия — от $1.2 \cdot 10^{-2}$ г до $2.1 \cdot 10^{-1}$ г. Соответствующие концентрации йодида в расчете на трийодид галлия составляли от 2.69 до 13.45 мол.%. Валовый состав сплава задавали от 0 до 59.62 мол.% Se, т.е. от чистого галлия и практически до состава Ga_2Se_3 . Исследования проводили в диапазоне температур 515 - 1282 К. Давление в эксперименте изменялось от $4.6 \cdot 10^3$ до $3.4 \cdot 10^5$ Па.

Моноселенид галлия. Как видно из температурных зависимостей давления (Рис. 7), результаты эксперимента полностью совпадают в качественном отношении с результатами предсказания. Положение $P-T$ -кривых равновесий

$\mathcal{J}_{\text{на осн Ga}}^{\text{на осн Ga}} |_{\text{Se}} - GaSe |_{\text{Ga}}^{\text{TB}}$ - ПАР и $GaSe |_{\text{Se}}^{\text{TB}} - Ga_2Se_3 |_{\text{Ga}}^{\text{TB}}$ - ПАР, полученных при одинаковых концентрациях йодида, стандартизируется и не зависит от валового состава сплава. Однако варьирование концентрации исходного йодида (GaI_3) приводит к значительным различиям в положении температурной зависимости давления пара даже для трехфазных равновесий одного и того же характера.

Например, положение кривых $\mathcal{J}_{\text{на осн Ga}}^{\text{на осн Ga}} |_{\text{Se}} - GaSe |_{\text{Ga}}^{\text{TB}}$ - ПАР и $GaSe |_{\text{Se}}^{\text{TB}} - Ga_2Se_3 |_{\text{Ga}}^{\text{TB}}$ - ПАР, полученных при концентрации $C_{GaI_3}^{\text{исх.}} \approx 3.5 \cdot \text{мол./м}^3$

(кривые I' и III' соответственно) заметно отличается от положения аналогичных кривых (I'' и III''), полученных при $C_{\text{GaI}_3}^{\text{исх}} \approx 11 \text{ мол./м}^3$.

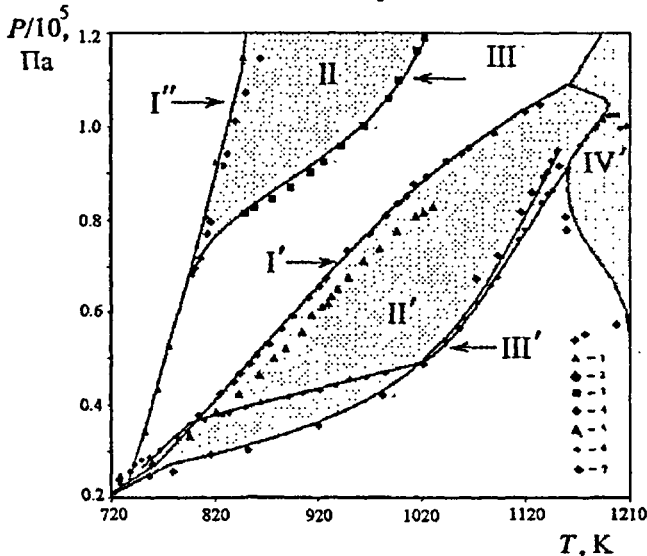
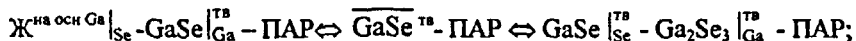


Рис. 7. Температурная зависимость давления в равновесиях различных сплавов системы Ga-Se с паром йодидов галлия

Все обозначения, помеченные значком "*" относятся к экспериментам с концентрацией йодидов $\approx 3.5 \text{ мол./м}^3$, значком "" – к экспериментам, проводимым при концентрации $\approx 11 \text{ мол./м}^3$. I', I'' – температурные зависимости давления пара в равновесии $\text{Ж}_{\text{на осн Ga}}^{\text{на осн Ga}} |_{\text{Se}} - \text{GaSe} |_{\text{Ga}}^{\text{TB}} - \text{ПАР}$ (I' – $C_{\text{GaI}_3}^{\text{исх}} \approx 3.5 \text{ моль/м}^3$; I'' – $C_{\text{GaI}_3}^{\text{исх}} \approx 11 \text{ моль/м}^3$), II', II'' – области равновесия $\text{GaSe}^{\text{TB}} - \text{ПАР}$ (для различных концентраций йодидов), III', III'' – температурная зависимость давления в равновесии $\text{GaSe} |_{\text{Se}}^{\text{TB}} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 |_{\text{Ga}}^{\text{TB}} - \text{ПАР}$; IV', IV'' – область равновесия $\text{Ж}_{\text{на основе GaSe}}^{\text{на основе GaSe}} - \text{ПАР}$ 1-7 – экспериментальные точки

На Рис. 7 также показан ход кривой $P=f(T)$ для экспериментов, в которых реализуются равновесия в области $\text{GaSe}^{\text{TB}} - \text{ПАР}$, т.е. "проходит" область гомогенности моноселенида галлия (точки 6 рисунка). Низкотемпературные участки на этой кривой совпадают (при $C_{\text{GaI}_3}^{\text{исх}} = \text{const}$) с кривыми равновесия

$\text{Ж}_{\text{на осн Ga}}^{\text{на осн Ga}} |_{\text{Se}} - \text{GaSe} |_{\text{Ga}}^{\text{TB}} - \text{ПАР}$; высокотемпературные – с кривыми равновесий $\text{GaSe} |_{\text{Se}}^{\text{TB}} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 |_{\text{Ga}}^{\text{TB}} - \text{ПАР}$, что указывает двукратную смену характеров фазового равновесия в эксперименте:



и на полное прохождение области гомогенности GaSe в таком опыте. Далее,

согласно плану, описанному в главе 1, от координат P - T переходили к представлению $K_p^{\text{het}}-T$, где $K_p^{\text{het}} = P^3_{\text{GaHal}}/P_{\text{GaIal}_3}$ (Рис. 8). С учетом того, что величина K_p^{het} с точностью до константы $\Sigma\mu^{\circ}_{\text{GaI}}(T)$ отражает химический потенциал галлия в конденсированной фазе, она не должна проявлять заметной зависимости от концентрации и давления йодидов галлия.

$$\mu_{\text{Ga}}(P, T, x^{\text{конд. ф}}) = \frac{1}{2} \cdot RT \cdot \ln K_p^{\text{het}}(P, T, x^{\text{конд. ф}}) - \frac{1}{2} \cdot \Sigma\mu^{\circ}_{\text{GaI}}(T) \quad (14)$$

$$\Sigma\mu^{\circ}_{\text{GaI}}(T) = \mu^{\circ}_{\text{GaI}_3}{}^{\text{пар}} - 3\mu^{\circ}_{\text{GaI}}{}^{\text{пар}}, \quad (15)$$

(Символ μ°_{GaI} отражает стандартизацию по чистому веществу и давлению.)

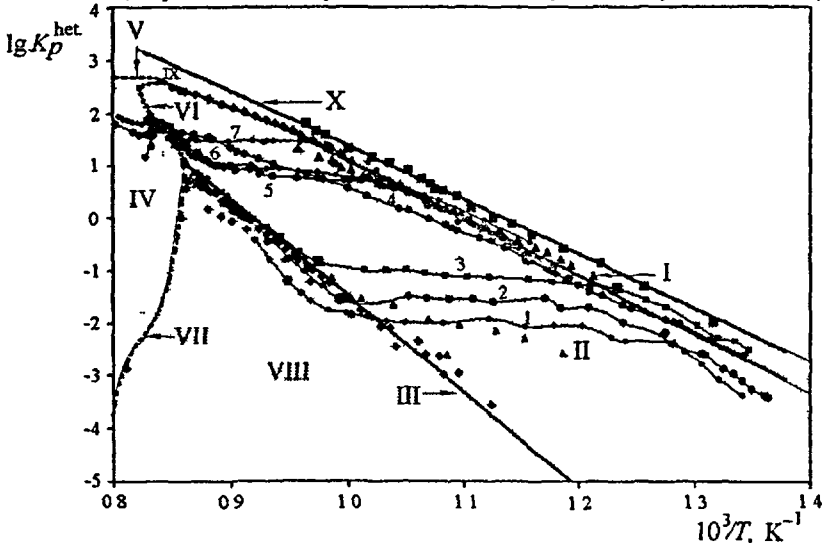


Рис. 8. Температурная зависимость величины K_p^{het} . Обозначения: I – линия трехфазного равновесия $\text{Ga}^{\text{ж}} - \text{GaSe}^{\text{тв}} - \text{ПАР}$; II – область двухфазного равновесия $\text{GaSe}^{\text{тв}} - \text{ПАР}$; III – линия трехфазного равновесия $\text{GaSe}^{\text{тв}} - \text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}} - \text{ПАР}$; IV – область равновесия $\text{Ж}_{\text{на осн GaSe}} - \text{ПАР}$; V – линия $\text{Ж}_{\text{на осн Ga}} - \text{Ж}_{\text{на осн GaSe}} - \text{ПАР}$; VI – линия $\text{Ж}_{\text{на осн GaSe}} - \text{GaSe}^{\text{тв}} - \text{ПАР}$; VII – линия $\text{Ж}_{\text{на осн GaSe}} - \text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}} - \text{ПАР}$; VIII – область $\text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}} - \text{ПАР}$; IX – область $\text{Ж}_{\text{на осн Ga}} - \text{Ж}_{\text{на осн GaSe}} - \text{ПАР}$; X – линия $\text{Ga}^{\text{ж}} - \text{ПАР}$. 1-7 – экспериментальные кривые в области двухфазного равновесия $\text{GaSe}^{\text{тв}} - \text{ПАР}$

Действительно, из Рис. 8 видно, что при изображении данных в координатах $\lg K_p^{\text{het}} - T^{-1}$ удается стандартизировать данные, относящиеся к различным концентрациям исходного трийодида. Это, в свою очередь, позволяет уточнить координаты точек, отвечающих границам области гомогенности фазы $\overline{\text{GaSe}}$ (т.е. координаты точек, в которых изменяется число фаз, участвующих в равновесии). Далее из соотношения между температурой, давлением и составом конденсированной фазы находили границы нестехиометрии фазы (табл. 1).

Границы области гомогенности моноселенида галлия

№ эксперимента	T, К	Состав (x_{Se}) левой (галлиевой) границы	T, К	Состав (x_{Se}) правой (селеновой) границы	Ширина области гомогенности, мол.%
1	783	49.86	985	50.01	0.15
2	776	49.84	1040	49.94	0.10
3	823	49.85	1023	49.97	0.12
4	865	49.86	1082	49.96	0.10
5	973	49.83	1188(?)	50.61 (?)	0.78 (?)
6	1080	49.80	1209(?)	50.17 (?)	0.37 (?)
7	1010	49.84	1194(?)	50.56 (?)	0.72 (?)

(Данные, отмеченные знаком «?», уточнялись в дальнейших экспериментах.)

Как следует из табл. 1, моноселенид галлия имеет неширокую область гомогенности (0.10-0.15 мол.%), которая находится вблизи стехиометрического состава. В высокотемпературной области фиксировалось расширение области гомогенности (которое проверялось затем при использовании независимого варианта).

Напомним, (результаты главы 1), что природа вспомогательного компонента не должна проявляться при расчете $\mu_{Ga}^{\#} - T$ и $p_{Ga} - T$ -диаграмм, ($\mu_{Ga}^{\#}$ химический потенциал галлия в конденсированных фазах, рассчитанный относительно чистого галлия, а p_{Ga} - парциальное давление над конденсированными селенидами в бинарной системе.) Для равновесия GaSe - Ga₂Se₃ - ПАР показано, что для температурных зависимостей как химического потенциала галлия в твердых фазах, так и для его парциального давления получаются практически идентичные аналитические выражения при использовании в роли ВК различных компонентов - йода и хлора, что косвенно подтверждает корректность предыдущих рассуждений и результатов (Рис. 9, табл. 2). При обработке данных манометрического эксперимента по II закону термодинамики проведен расчет стандартных энтальпий и энтропии образования фазы GaSe из элементов. Получено $\Delta_f H^0(298) = -157.7 \pm 0.9$ кДж/моль и $\Delta_f S^0(298) = 67.9 \pm 0.3$ Дж/моль·К. Эти значения согласуются с литературными данными в пределах - 1 кДж/моль для стандартной энтальпии и ~2 Дж/моль·К для энтропии.

Проводится анализ погрешностей величин, определенных в работе. Отмечается, что результаты манометрических исследований с вспомогательным компонентом (вариант "ВК только в паре) могут быть корректными только в случае соизмеримого содержания в паре молекулярных форм, участвующих в равновесии (11). Показано, что значения K_p^{het} , p_{Ga} и $\mu_{Ga}^{\#}$ определяются с погрешностью $\leq 10\%$ при условии, что содержание каждой из молекулярных форм находится в пределах от 5 до 95 мол.%. Составы конденсированных фаз и ширина области гомогенности определяются для различных экспериментов с погрешностью 0.02-0.05 мол.% Se.

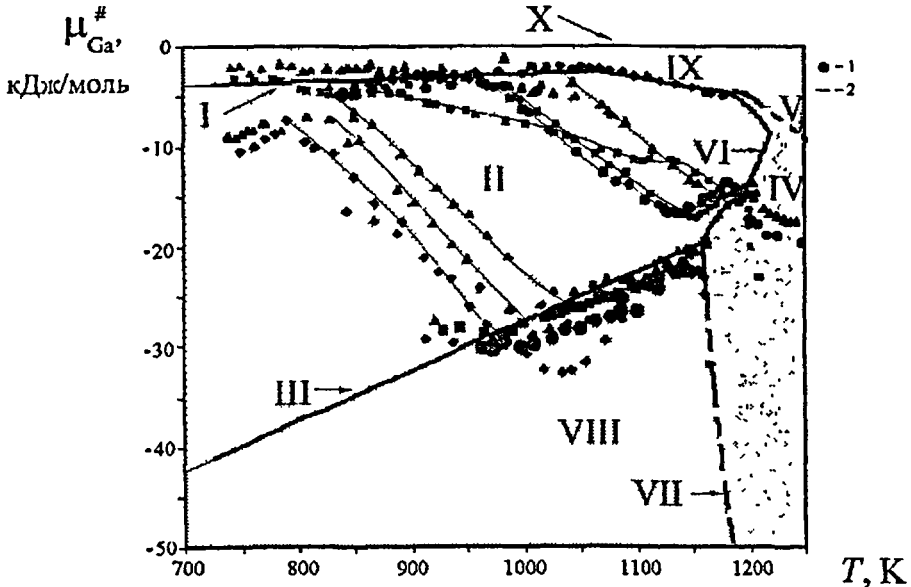


Рис. 9. Температурная зависимость относительного химического потенциала галлия в конденсированных фазах системы Ga-Se по результатам манометрического исследования гетерогенных равновесий с паром различных вспомогательных компонентов (йодидов и хлоридов галлия).

Обозначения: I – линия трехфазного равновесия $\text{Ga}^{\text{ж}}$ - $\text{GaSe}^{\text{тв}}$ - ПАР; II – область двухфазного равновесия $\text{GaSe}^{\text{тв}}$ - ПАР; III – линия трехфазного равновесия $\text{GaSe}^{\text{тв}}$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}}$ - ПАР; IV – область равновесия $\text{Ж}_{\text{на осн. Ga}} - \text{Ж}_{\text{на осн. GaSe}}$ - ПАР; V – линия $\text{Ж}_{\text{на осн. Ga}} - \text{Ж}_{\text{на осн. GaSe}}$ - ПАР; VI – линия $\text{Ж}_{\text{на осн. GaSe}} - \text{GaSe}^{\text{тв}}$ - ПАР; VII – линия $\text{Ж}_{\text{на осн. GaSe}} - \text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}}$ - ПАР; VIII – область $\text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}}$ - ПАР; IX – область $\text{Ж}_{\text{на осн. Ga}} - \text{Ж}_{\text{на осн. GaSe}}$ - ПАР; X – линия $\text{Ga}^{\text{ж}}$ - ПАР.

1 - кривые в области двухфазного равновесия $\text{GaSe}^{\text{тв}}$ - ПАР. 2 - экспериментальные точки по равновесию с хлоридами галлия: $\text{GaSe}^{\text{тв}}$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}}$ - ПАР GaCl_2 . Все другие точки на этом рисунке относятся к равновесиям с йодидами галлия

Таблица 2.

Расчетные температурные зависимости парциального давления пара галлия (\bar{p}_{Ga}) над конденсированными фазами бинарной системы Ga-Se. Давление \bar{p}_{Ga} рассчитано относительно стандартного и численно совпадает с атмосферным

Равновесие	К-во эксп. точек	Интервал температур, К	ВК	Коэффициенты в зависимости $\lg(\bar{p}_{\text{Ga}}) = -A/T + B$	
				A	B
$\text{Ga}^{(\text{ж})}$ - ПАР литер.	данные	950-1350	—	13249	5.32
$\text{Ж}_{\text{на осн. Ga}} - \text{GaSe}^{\text{тв}}$ - ПАР	36	1000-1130	I	13750 ± 144	5.90 ± 0.72
$\text{GaSe}^{\text{тв}} - \text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}}$ - ПАР	40	1050-1130	I	16970 ± 112	7.84 ± 0.60
$\text{GaSe}^{\text{тв}} - \text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{тв}}$ - ПАР	22	870-1130	Cl	16410 ± 180	7.11 ± 0.09

Область гомогенности фазы GaSe в высокотемпературной области. Для уточнения координат (Γ , x) границ области гомогенности моноселенида галлия на самом высокотемпературном участке был использован метод, основанный на растворимости газов в расплавах (см. вариант 13. Рис. 1). Этот метод дает возможность определить границы области гомогенности фазы GaSe: со стороны Ga - от монотектической температуры (1193 К) и со стороны Ga_2Se_3 - от эвтектической температуры (1157 К) до температуры конгруэнтного плавления фазы.

Для настоящего исследования были использованы такие газы как аргон и моноиодид галлия. Обнаружено, что эти газы заметно растворимы в расплавах на основе селенидов галлия и удовлетворяют всем необходимым требованиям изложенным выше. Использование последнего из газов возможно, поскольку при температурах $T > 1150$ К; $P = (0.1 - 1.0) \cdot 10^5$ Па равновесие (11) — независимо от состава конденсированных фаз — практически нацело смещено вправо (пар более чем на 95% состоит из молекул GaI).

Результаты исследования линии солидуса вблизи GaSe со стороны селена оказались нетривиальными (Рис. 10 б). Гетерогенные сплавы $\text{GaSe} + \text{Ga}_2\text{Se}_3$ с содержанием селена от ~ 50.2 до -51.2 мол. % демонстрируют в равновесиях с паром GaI гораздо более сложные зависимости $P=f(T)$, чем те, что соответствуют обычному монотонному изменению границ области гомогенности с температурой (Рис. 3). Для объяснения специфического вида зависимостей $P=f(T)$ и $N_{\text{GaI}}^{\text{пар}}=f(T)$ была выдвинута гипотеза о **ретроградном характере** солидуса моноселенида галлия с селеновой границы. При таком предположении увеличение температуры может приводить - для составов справа от стехиометрического GaSe - к уменьшению количества расплава с ростом температуры. Исследования, где в качестве вспомогательного газа был использован аргон, в качественном отношении полностью согласовывались с результатами предыдущего эксперимента. При расчетах с использованием закона Генри и "правила рычага" (соотношений (9), (10)), была получена T - x проекция моноселенида галлия. (Рис. 10). Результаты, полученные при помощи двух альтернативных методик (Вариант "ВК только в паре" и вариант "Газ растворяется в расплаве"), хорошо коррелируют и взаимно дополняют друг друга (см. Рис. 10, табл. 1).

Область гомогенности фазы Ga_2Se_3 при высоких температурах. Эксперименты по исследованию растворимости GaI в расплавах дали возможность определить границу области гомогенности фазы Ga_2Se_3 со стороны галлия. Как видно из Рис. 11, солидус, ограничивающий область гомогенности фазы Ga_2Se_3 со стороны галлия также является ретроградным, что хорошо согласуется с литературными данными.

Фазовая диаграмма системы Ga-S и термодинамические свойства сульфидов галлия. P - T - x диаграмма системы Ga-S, очень похожая на систему Ga-Se, сканировалась при помощи йодидов галлия, в равновесиях, аналогичных (11) - (13). Было показано, что все допущения, сделанные в отношении взаимодействия селенидов галлия с галогенидами этого элемента, сохраняют свою корректность и для сульфидов.

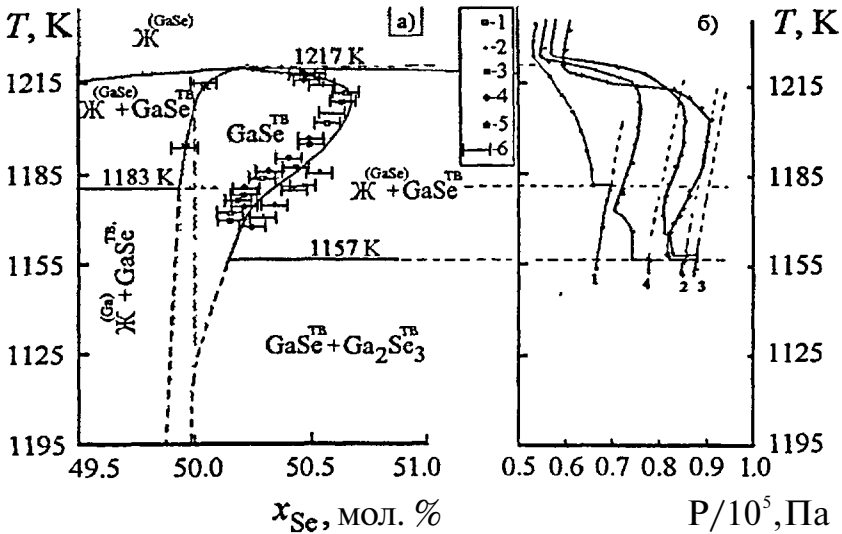


Рис. 10. T - x - проекция фазовой диаграммы моноселенида галлия в высокотемпературной области по результатам исследований растворимости монооксида галлия в расплавах на основе селенидов галлия. Обозначения* 1-4 - точки, рассчитанные по правилу рычага, 5 - точки, определенные по изломам на зависимости $N_{\text{Ga}}^{\text{пар}} = f(T)$; 6 - абсолютная погрешность измерений.

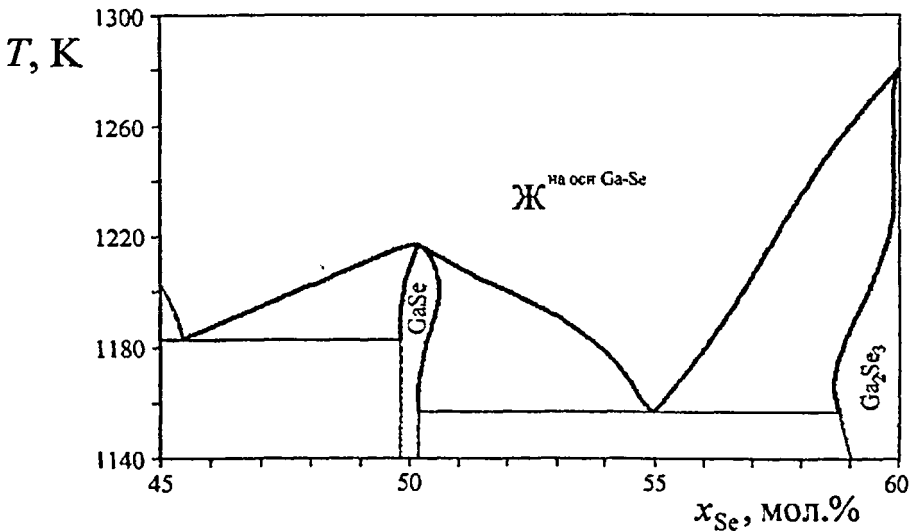


Рис. 11. Фрагмент T - x - фазовой диаграммы системы Ga-Se по результатам исследования растворимости газов в расплавах.

Выявлено, что область гомогенности моносulfида галлия (≤ 0.04 мол.% S) более узка по сравнению с областью моноселенида и, по-видимому смещена в сторону галлия: границе области гомогенности со стороны серы соответствует состав 49.96Ю.04 мол. % S. Для температурных зависимостей K_p^{het} и парциального давления паров галлия, (p_{Ga}) приводятся следующие выражения.

Для равновесия $\text{Ж}^{\text{на основе Ga}} - \text{GaS} \Big|_{\text{Ga}}^{\text{TB}} - \text{ПАР}_{\text{Ga}+\text{Ga}_2\text{S}_3}$:

$$\lg K_p^{\text{het}} = (-11172 \pm 130)/T + (12.45 \pm 0.15); \quad \lg \bar{p}_{\text{Ga}} = -(13950 \pm 70)/T + (6.14 \pm 0.08);$$

для равновесия $\text{GaS} \Big|_{\text{S}}^{\text{TB}} - \text{Ga}_2\text{S}_3 \Big|_{\text{Ga}}^{\text{TB}} - \text{ПАР}_{\text{Ga}+\text{Ga}_2\text{S}_3}$:

$$\lg K_p^{\text{het}} = (-20475 \pm 670)/T + (19.48 \pm 0.62); \quad \lg \bar{p}_{\text{Ga}} = -(18624 \pm 223)/T + (9.70 \pm 0.61);$$

Из сравнений данных по \bar{p}_{Ga} для последнего равновесия с аналогичными результатами для равновесия $\text{GaSe} \Big|_{\text{S}}^{\text{TB}} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 \Big|_{\text{Ga}}^{\text{TB}} - \text{ПАР}_{\text{Ga}+\text{Ga}_2\text{S}_3}$ (табл. 2) можно заключить, что селективный переход галлия в паровую фазу из моносulfида (с образованием фазы $\text{Ga}_2\text{S}_3 \Big|_{\text{Ga}}^{\text{TB}}$) требует больших затрат энергии, чем аналогичный переход для моноселенида галлия, что связано с большей прочностью более ионной гетероатомной связи в GaS.

При расчетах по II закону термодинамики абсолютного значения стандартной энтальпии образования моносulfида галлия было получено значение $202.2 + 2.1$ кДж/моль, что заметно больше аналогичного значения, полученного для GaSe (157 ± 0.9 кДж/моль).

При исследовании системы In-S с использованием хлоридов индия (два различных независимых варианта: "ВК только в паре" и "Газ, растворимый в расплавах") подтверждено существование инконгруэнтно плавящейся фазы **In₆S₇**. Были определены температурные зависимости давления пара в системе "Конденсированные sulfиды индия — Пар хлоридов индия", которые использованы в дальнейшей работе по регулированию состава sulfидов индия в разрушающем транспорте.

Сравнительный анализ областей гомогенности изученных и родственных соединений. Реакции интеркалирования и автоинтеркалирования. Среди исследованных соединений своей необычной формой области гомогенности в высокотемпературной области выделяется моноселенид галлия (Рис. 10, 11). Для подтверждения выявленных особенностей области гомогенности были дополнительно проведены: (1). Эксперименты по исследованию моноселенида галлия при помощи ДТА и рентгенофазового анализа при высоких температурах (*in situ*); (2). Тензиметрические исследования областей гомогенности соединений, близких к халькогенидам галлия по структуре и характеру химических связей (**SiAs**, **SiAs₂**, **GeAs**, **GeAs₂**). Подчеркнем, что во всех этих исследованиях вспомогательный компонент не использовался.

Выявлено, что области гомогенности моноселенида галлия и диарсенида германия, а также арсенидов кремния объединяет особенность, заключающаяся в резком расширении этих областей при температурах, близких к точкам конгруэнтного или инконгруэнтного плавления. Например, ширина области гомо-

генности GeAs_2 при 949 К составляет 0.20 ат.%, а при 993 К - уже 1.80 ат.% . Электрофизические исследования подтверждают необычную форму области гомогенности GeAs_2 , для которой характерно расширение в виде "клюва".

Предполагается, что такое поведение областей гомогенности связано со слоистой структурой всех обсуждаемых фаз. При слоистой структуре может появляться весьма специфическая разновидность точечных дефектов, связанная с попаданием атомов фазообразующих элементов в позиции между слоями (т.н. автоинтеркалирование). Для объяснения резкого расширения областей гомогенности рассматриваемых фаз в узком температурном интервале предлагается гипотеза о возможности доминирования дефектов межслоевого внедрения при определенных условиях. Известно, что возможность интеркалирования слоистых структур обусловлена группой факторов, к числу которых относят прежде всего размерный (стерический) фактор, возможность формирования связей "гость - гость", "хозяин - гость", электронную стабилизацию интеркалатов.

Для кристаллов рассматриваемой группы сумма этих факторов при относительно невысоких температурах не позволяет в заметных концентрациях присутствовать межслоевым атомам фазообразующих элементов.

Значительное изменение температуры может влиять на эти факторы (прежде всего - на размерный), и, начиная с некоторых температур, вероятно появление заметного количества внедренных между слоями нестехиометрических атомов. Выдвинутая гипотеза подтверждается: (1) - обнаруженной возможностью самопроизвольного интеркалирования фаз GaSe и GeAs_2 ; (2) - характерным для соединений $A^{III}B^{VI}$ анизотропным расширением кристаллической решетки при нагревании кристалла, реализующемся в направлении, перпендикулярном слоям. Показано, что для фаз, в которых такое расширение нехарактерно (дихалькогениды переходных металлов: VSe_2 , NbSe_2 , TaSe_2 и т.д.) отсутствуют и отмеченные особенности областей гомогенности.

Глава 5. Теоретические основы селективного химического транспорта для управления составом конденсированных фаз. Стационарные состояния без массопереноса в закрытых газотранспортных системах с единственной гетерогенной химической связью. В настоящей работе предлагается использовать метод ХТР для направленного изменения состава исходного образца, а не растущих из паровой фазы кристаллов, как при традиционном подходе. При этом требуется, чтобы перекристаллизация образца вообще не происходила или была минимальной. Такой транспорт (будем называть его *неразрушающим* или ИТ) может быть особенно полезным в случаях, когда материал с требуемой структурой синтезируется сравнительно легко, но прецизионное регулирование его состава затруднено (например, из-за низкой летучести).

В общем случае метод ИТ основан на обратимом селективном взаимодействии компонента A малолетучего образца (соединения A_rB_q) с транспортным агентом A_rC_q ($r > 0$, $q > 1$), существующим в паровой фазе:



где символы «''» и «'» относятся, соответственно, конденсированному телу и к пару; r , q , n , m - стехиометрические индексы.

Неразрушающее регулирование состава при помощи селективных ХТР осуществляется в закрытой системе (ампуле) — Рис. 12.

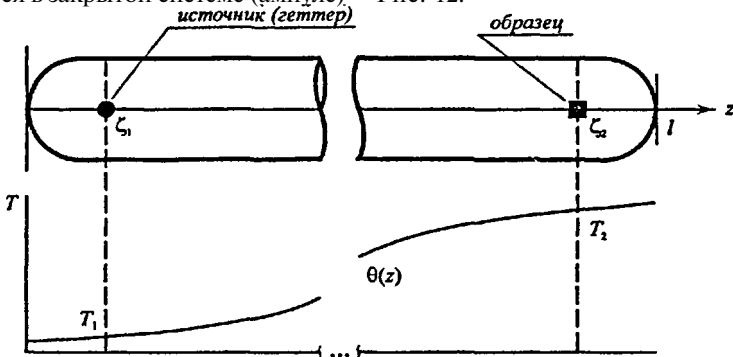


Рис. 12. Принципиальная схема эксперимента по регулированию состава бинарного образца A_xB_y при помощи неразрушающего химического транспорта и соответствующий температурный профиль.

Образец A_xB_y состав которого надо регулировать, помещается в один конец ампулы, а источник или геттер переносимого компонента (A) — в другой. В ампулу также вводится навеска летучего вещества A_rC_q (соединение компонента A со вспомогательным компонентом C). Количество этого вещества подбирается так, чтобы при температурах эксперимента система была заполнена ненасыщенным паром ($A_rC_q + A_nC_m$) с давлением $10^3 - 10^5$ Па. Таким образом, НТ можно рассматривать как отжиг образца в атмосфере, содержащей транспортирующий компонент C или определенные его формы (A_rC_q, A_nC_m), в присутствии источника/геттера переносимого компонента (A).

Анализ задачи показывает, что успешное применение метода НТ возможно при выполнении требований, аналогичных тем, что предъявлялись к системам, исследуемым при помощи вспомогательного компонента по методу "ВК только в паре". Наиболее важными из них являются требование о селективности взаимодействия и сохранении в эксперименте условия нелетучести как образцом A_xB_y , так и источником/геттера транспортируемого компонента. С привлечением методов термодинамики необратимых процессов показано, что в рассматриваемой системе селективный химический массоперенос компонента A может приводить к стационарным состояниям с минимальным производством энтропии, в которых массоперенос отсутствует. Показано, что такому стационарному состоянию в неизотермической транспортной системе отвечает условие (17).

$$\frac{n\mu_A(T_2, x_2) + F(T_2)}{T_2} = \frac{n\mu_A(T_1, x_1) + F(T_1)}{T_1} \quad (17)$$

где в (17) $\mu_A(T_2, x_2)$ и $\mu_A(T_1, x_1)$ — химические потенциалы компонента A в образце и источнике/геттере, T_2 и T_1 — температуры образца и источника/геттера транспортируемого компонента, n — рациональное число, зависящее от стехиометрии (16), а величины $F(T_2)$, $F(T_1)$ являются функциями только температуры и природы газообразных форм, участвующих в реакции (16). При невыполне-

нии условия (17) в системе происходит массоперенос в сторону фазы, характеризующейся меньшим значением $\frac{n\mu_A(T, x) + F(T)}{T}$

Таким образом, показано, что как направление транспорта, так и состав регулируемого образца в стационарном состоянии определяются тремя параметрами: температурой образца (T_2), температурой источника/геттера транспортируемого компонента (T_1) и составом этого источника/геттера (x_1). Вместо координат (T_2, T_1) удобно использовать координаты ($T_2, \Delta T$) или ($T_1, \Delta T$), где ΔT — разность температур между зонами образца и источника/геттера: $\Delta T (\Delta T = T_2 - T_1)$.

Показывалось, что при положительной величине энтальпии реакции (16) с увеличением значения ΔT состав образца должен обедняться транспортируемым компонентом A . Состав источника/геттера можно фиксировать ($x_1 = \text{const}$), используя чистый компонент A или гетерофазную смесь ($A_xB_y + A_mB_n$). Тогда в число переменных, определяющих состав образца, будут входить только температуры и можно ввести понятие $x_2 \cdot T_2 \cdot T_1$ — диаграмм. Смысл этих диаграмм состоит в том, что каждый состав образца (x_2) при фиксированном составе источника/геттера (x_1) должен определяться температурами образца и источника/геттера галлия (T_2, T_1^*). Область существования каждой фазы на такой диаграмме должна выглядеть как *поверхность*, а на проекции на плоскость $T_2 - T_1$ — как замкнутая область на плоскости (Рис. 13). Условие стационарности (17) может быть представлено в виде равенства

$$K_p^{\text{het}}(T_2, x_2) = K_p^{\text{het}}(T_1, x_1) \quad (18)$$

где величины $K_p^{\text{het}}(T_2, x_2)$ и $K_p^{\text{het}}(T_1, x_1)$ связывают парциальные давления молекулярных форм пара, находящихся в состоянии частичного равновесия с образцом и источником/геттером соответственно (см. ур-ие (4)). Поскольку K_p^{het} представляет собой удобную экспериментальную величину, то $x_2 \cdot T_2 \cdot T_1$ — диаграмма может быть рассчитана из данных равновесного эксперимента. Так, на Рис. 13 представлена рассчитанная $T_2 - T_1$ — проекция данной диаграммы для транспортной системы, содержащей регулируемый образец селенида галлия (при T_2), пар йодидов галлия и чистый галлий в качестве источника/геттера (при T_1). Из этой диаграммы видно, что промежуточные фазы системы Ga-Se существуют только при определенных соотношениях температур T_2 и T_1 . Экспериментальная проверка результатов полностью подтвердила результаты расчета.

Экспериментальная проверка выводов теоретического анализа. Для проверки выводов теоретического анализа производилось исследование обратимости массопереноса в закрытой газотранспортной системе "Образец $\text{GaSe} - \text{ПАР}_{\text{GaI}+\text{GaI}_3}$ — источник/геттер г а л л и е в GaI и изменениях температурных режимов, т.е. при переходе от одного стационарного состояния к другому. Согласно сделанным выводам, увеличение разницы температур $\Delta T = T_2 - T_1$ (при фиксированных температурах образца (T_2) или источника/геттера (T_1)) должно приводить к обеднению регулируемого образца транспортируемым компонентом — галлием. Наоборот, уменьшение величины ΔT должно вызывать массоперенос в сторону образца и насыщение его галлием. Поскольку

перенос, связанный с изменениями нестехиометрии мал, исследование вели на примерах превращений *различных* фаз, заметно отличающихся стехиометрией. Ожидалось, что при достижении величиной ΔT некоторого граничного значения $\Delta T_{гр}$, состав образца GaSe достигнет правой (селеновой) границы области гомогенности фазы; при дальнейшем увеличении ΔT прогнозировалось превращение фазы GaSe в Ga_2Se_3 с химическим переносом избыточного галлия в холодную зону.

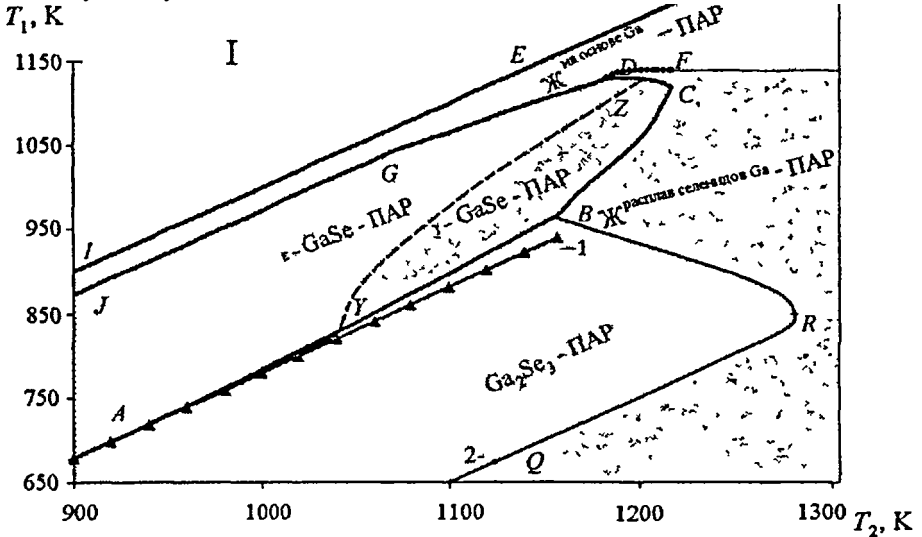


Рис. 13. Расчетная (условие (18) + данных манометрического исследования) и уточненная по данным рентгеновского эксперимента T_2-T_1 — проекция $x_2 - T_2-T_1$ - диаграммы неравновесной системы

"Образец селениды галлия — ПАР_{Ga+Ga3} - Источник/геттер металл Ga"

Обозначения частичных гетерофазных равновесий в зоне с T_2 , сосуществующих с чаравновесием $2Ga^{ж} + GaI_3^{пар} = 3 GaI^{пар}$ в зоне с температурой T_1 :

1 - экспериментальная линия по установлению положения линии трехфазного равновесия $GaSe^{TB} - Ga_2Se_3^{TB} - ПАР_{Ga+Ga_3}$ по данным [1],

2 - экспериментальная точка на линии трехфазного равновесия Ж на основе селенидов Ga - $Ga_2Se_3^{TB} - ПАР_{Ga+Ga_3}$; YZ — примерное положение линии

(ϵ -GaSe^{TB} - γ -GaSe^{TB} - ПАР_(Ga+Ga₃)), разграничивающей два политипа.

Линии трехфазных равновесий AB — $GaSe^{TB} - Ga_2Se_3^{TB} - ПАР_{(Ga+Ga_3)}$;

BRQ — Ж на оси селенидов Ga - $Ga_2Se_3^{TB} - ПАР$; BCD — Ж на оси Ga - $GaSe^{TB} - ПАР$;

IE — $Ga^{ж, чист} - ПАР$; DF — Ж на оси селенидов Ga - $Ga^{ж, чист} - ПАР$;

JGD — Ж на оси Ga - $GaSe^{TB} - ПАР_{(Ga+Ga_3)}$;

Область I — физически несуществующая область, т.к. при использовании источника/геттера из металлического Ga температура T_2 может быть только $\geq T_1$

Кинетические эксперименты, выполненные, в основном, при помощи весового статического метода, полностью подтвердили выводы прогноза. Обнаружено, что в системе

"Образец $\text{GaSe} - \text{ПАР}_{\text{GaI}+\text{GaI}_3}$ - источник/геттер галлия металл. Ga" заметный массоперенос галлия начинается при превышении величиной ΔT граничного значения $\Delta T_{\text{гр}}$. (210 - 225 K) (Рис. 14); при этом фаза GaSe превращалась в Ga_2Se_3 . Уменьшение значения ДГ, такое, что $\Delta T < \Delta T_{\text{гр}}$, вызывает в системе

"Образец $\text{GaSe} - \text{ПАР}_{\text{GaI}+\text{GaI}_3}$ - источник/геттер галлия металл. Ga" смену направления массопереноса: галлий транспортируется из холодной зоны в горячую, где связывается фазой Ga_2Se_3 , образуя GaSe (Рис. 15). При соблюдении условия $\Delta T = \Delta T_{\text{гр}}$, массоперенос отсутствует и в горячей зоне (Гг) реализуется частичное равновесие



Экспериментально определенная из кинетических экспериментов для частичного равновесия (19) (реализующегося при T_2) зависимость $T_2 = f(T_1)$ практически совпадает с результатами расчета этой функции из условия (18).

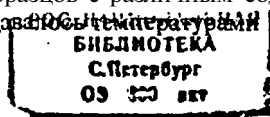
Таким образом, экспериментально показана возможность достижения стационарных состояний без массопереноса в химических транспортных системах и их обратимость.

Глава 6. Регулирование нестехиометрии моноселенида галлия и сульфидов индия в экспериментах по неразрушающему транспорту

Регулирование состава GaSe в неразрушающем йодидном транспорте проводили с использованием двух вариантов: изотермического и неизотермического. Последующую диагностику фазового (политипического) состава и нестехиометрии GaSe проводили при помощи прецизионного определения параметров кристаллической решетки по результатам рентгеновских исследований, а также при исследованиях спектров катодолюминесценции.

Монокристаллические пластинки GaSe помещали в реактор - кварцевую ампулу диаметром 1.1-1.2 см. Туда же вносили небольшое количество металлического галлия (массой $m \ll 1$ г). В реактор также помещали небольшую вскрываемую ампулку с навеской трийодида галлия. Масса GaI_3 подбиралась в расчете на давление ненасыщенного пара этого вещества $3 \cdot 10^6$ Па при средней температуре 1000 К. Ампулу с веществами вакуумировали и отпаивали. Так готовили несколько ампул различной длины (от 10 до 23 см).

Подготовленные ампулы помещали в горизонтальную двухзонную печь (Рис. 16). Ампулы размещали в печи так, что пластинки GaSe во всех ампулах находились на *изотермическом* участке горячей зоны печи (T_2), а галлий - на *неизотермическом* участке холодной зоны. В результате, температура источника/геттера из галлия (T_1) задавалась, в том числе, и длиной ампулы (Рис. 16). В неизотермическом варианте были выполнены 4 серии экспериментов. Температура образцов для экспериментов одной и той же серии задавалась постоянной, а температура источника/геттера - варьировалась. Таким образом, в каждой серии термообработки получали набор образцов с различным содержанием нестехиометрического Ga (Se), которое задавалось температурой T_2 и T_1 .



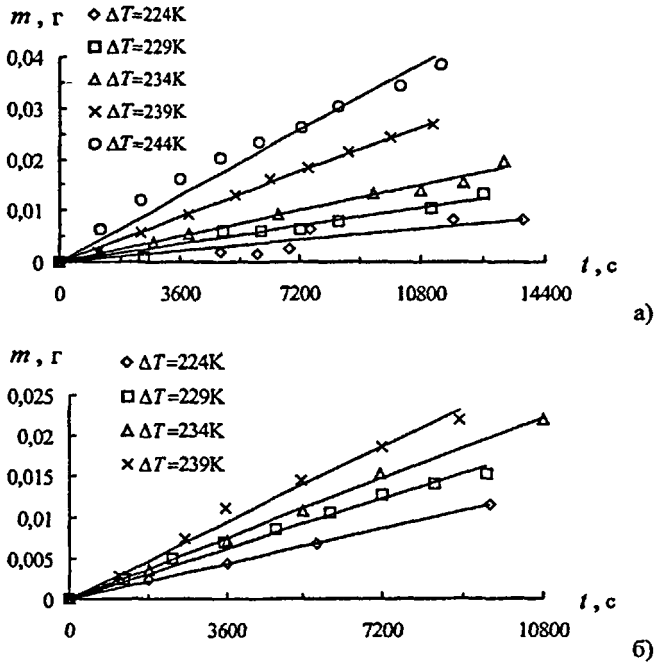


Рис. 14. Массоперенос галлия из горячей зоны (T_2) в холодную (T_1) при $\Delta T > \Delta T_{\text{гр}}$. а) $C_{\text{GaI}_3}^{\text{max}} = 1.0 \text{ моль/м}^3$; б) $C_{\text{GaI}_3}^{\text{max}} = 3.2 \text{ моль/м}^3$. Во всех экспериментах площадь поверхности GaSe фиксирована ($S_{\text{GaSe}} = 13.72 \text{ см}^2$). Температура холодной зоны фиксирована (880 K). Температура горячей зоны принимает следующие значения: 1- 1104K, 2-1109K, 3-1114K, 4-1119K, 5-1124K.

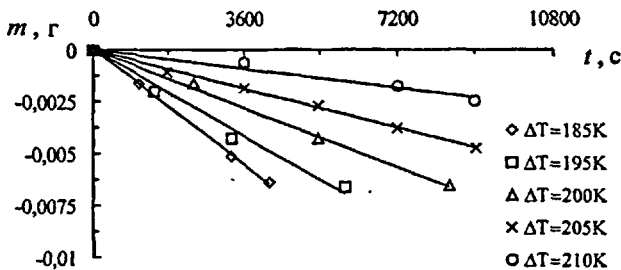


Рис. 15. Массоперенос галлия из холодной зоны (T_1) в горячую (T_2) при $\Delta T < \Delta T_{\text{гр}}$. Исходные образцы: смесь GaSe+Ga₂Se₃ в горячей зоне, металлический галлий – в холодной зоне. Прочие условия: $C_{\text{GaI}_3}^{\text{max}} = 3.2 \text{ моль/м}^3$; температура горячей зоны фиксирована ($T_2 = 1123 \text{ K}$), температура холодной зоны T_1 варьируется.

Экспериментальное осуществление ХТР - термообработки было следующим: в экспериментах каждой серии в печь загружали несколько ампул различной длины. Длина каждой из ампул выбиралась так, чтобы получить - в соответствии с профилем печи - требуемую температуру $T1$ холодного конца ампулы, где должен скапливаться галлий. Отжиг в экспериментах каждой серии вели в течение 110 часов и заканчивали закаливанием. В различных сериях экспериментов задавали следующие температуры образцов $T2$: 689, 800, 820 и 900°C. Таким образом, область гомогенности GaSe рассекали при указанных четырех температурах. **Изотермический вариант** неразрушающего транспорта имел в настоящей работе вспомогательное значение и использовался в целях сравнения. В качестве материала источника/геттера вместо металлического галлия использовали гетерофазные сплавы двух типов: GaSe+Ga и **GaSe+Ga₂Se₃**. Термообработку осуществляли аналогично приведенной выше схеме (Рис. 16) при тех же четырех температурах (689, 800, 820 и 900°C), но в условиях отсутствия температурного градиента. В изотермических условиях нестехиометрический состав GaSe должен изменяться:

- до состава, соответствующего границе области гомогенности фазы со стороны галлия, если используется источник/геттер GaSe+Ga;
- до состава, соответствующего границе фазы со стороны селена при использовании источника/геттера GaSe+Ga₂Se₃.

Структура и параметры решетки, объем элементарной ячейки в зависимости от условий ХТР-отжига, определяющего фазовый (политипический) и нестехиометрический состав GaSe. Диагностику политипных форм и нестехиометрии проводили при помощи: (1) прецизионного определения параметров кристаллической решетки по результатам рентгеновских исследований и (2) исследования спектров катодолюминесценции.

Рентгеновские исследования проводили по методу порошка на приборе ДРОН-4.07. Использовалось фильтрованное **CuK α** излучение. Съемка дифрактограмм на участках углов, на которых имеются дифракционные пики, вели с шагом $2\Theta = 0.02^\circ$ при времени экспозиции в каждой точке 15 с. Исследования проводили с использованием порошка. Обработку данных вели с помощью программ PowderX, Powder Cell, QUANTO.

Известно, что моноселенит галлия может кристаллизоваться в различных политипах **ϵ (2Ha), γ (3R), β (2H), δ (4H)**. Вопросы, связанные с получением термодинамически равновесных политипов, установлением их нестехиометрии, а также выделением в виде рентгеновски чистых веществ являются до сих пор нерешенными.

Высокая стабильность **ϵ** -политипа может объясняться наиболее упорядоченным расположением пустот в структуре. При температурах $T2$ свыше 1073 К термодинамически стабильными могут быть две фазы: **ϵ -GaSe** и **γ -GaSe**. В условиях, соответствующих обогащению образцов селеном реализуется **γ** -политип (значения $\Delta T \approx 220$ К в неизотермическом отжиге с Ga, либо использование источника/геттера **GaSe+Ga₂Se₃** - в изотермическом).

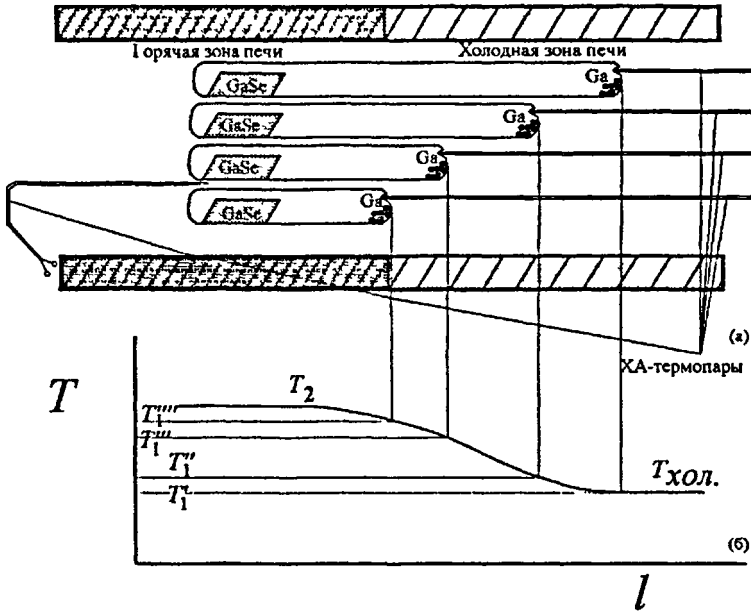


Рис. 16. Неизотермический вариант контролируемого ХТР - отжига монокристаллов GaSe. Обозначения - в тексте и на рисунке

Существование 2-х стабильных политипов, по-видимому, должно приводить - согласно правилу фаз - к T -х диаграмме GaSe с гетерогенной областью между ϵ - и γ - политипами. Для выявления вопроса о влиянии условий термообработки на *нестехиометрический* состав кристалла были проанализированы зависимости параметра c и объема элементарной ячейки слоя от величины ЛГ (Табл. 3).

Из данных табл. 3 следует, что наименее плотная кристаллическая решетка получается при составах, лежащих внутри области гомогенности, а при смещении нестехиометрических составов к границам области гомогенности GaSe компактность решетки увеличивается. Показано, из всех возможных точечных дефектов такой ситуации может отвечать преобладание вакансий, либо (в высокотемпературной области) — дефектов межслоевого внедрения.

Показано, что создание в рассматриваемой газотранспортной системе условий с разницей температур $\Delta T > \Delta T_p$ приводит к такому превращению монокристаллического образца GaSe в фазу Ga_2Se_3 , при котором сохраняются крупные монокристаллические блоки. Рассмотрен механизм, при котором возможна такая мягкая (деформационная) перестройка структуры ϵ -GaSe в α - Ga_2Se_3 .

Оптические свойства и нестехиометрия GaSe. Для проверки выводов рентгеновских исследований о возможности неразрушающего ХТР-регулирования состава моноселенида галлия в пределах области гомогенности было проведено исследование спектров катодolumинесценции образцов GaSe,

охлажденных до температуры кипения жидкого азота (77 К). В этих исследованиях использовались такие же образцы, что и для рентгеновских исследований (нестехиометрические составы которых должны различаться). Показано, что рентгеновские результаты и данные катодolumинесцентных спектров хорошо коррелируют в отношении возможного механизма дефектообразования GaSe.

Таблица 3. Параметры решетки GaSe в зависимости от условий неразрушающего химического транспорта в системе "Образец схемы GaSe - ПАР_{GaI+GaI₃} - источник/геттер галлия_{металл} са"

Температура образца GaSe, T ₂ (К) и вариант отжига (<i>и</i> – изотермический, <i>и</i> – неизотермический)	Температура источника/геттера, T ₁ (К) и величина $\Delta T = T_2 - T_1$ – в скобках	Составляющие источник/геттер фазы	Поли-тип	Элементарный объем одного слоя GaSe, Å	Параметры решетки:	
					<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
Неотожженный образец	-	-	$\gamma + \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ($\leq 2\%$)	94.100	3.692(2)	23.915(3) (=15.943 ^{·3/2})
962 (<i>и</i>)	962 (0)	Ga	ϵ	97.575	3.758(2)	15.956(3)
962 (<i>и</i>)	872 (90)	Ga	ϵ	97.587	3.759(1)	15.950(2)
962 (<i>и</i>)	845 (117)	Ga	ϵ	98.157	3.767(3)	15.975(5)
962 (<i>и</i>)	823 (139)	Ga	ϵ	97.450	3.756(2)	15.953(3)
962 (<i>и</i>)	788 (174)	Ga	ϵ	97.511	3.758(1)	15.946(1)
1073 (<i>и</i>)	-	GaSe+Ga	ϵ			
1073 (<i>и</i>)	-	GaSe + Ga ₂ Se ₃	γ			
1073 (<i>и</i>)	1063 (10)	Ga	ϵ			
1073 (<i>и</i>)	973 (100)	Ga	ϵ			
1073 (<i>и</i>)	863 (210)	Ga	γ			
1093 (<i>и</i>)	-	GaSe+Ga	ϵ	97.120	3.752(4)	15.933(8)
1093 (<i>и</i>)	-	GaSe + Ga ₂ Se ₃	γ	97.141	3.752(3)	23.906(8) (=15.937 ^{·3/2})
1093 (<i>и</i>)	1060 (33)	Ga	ϵ	97.120	3.752(3)	15.933(5)
1093 (<i>и</i>)	1025 (68)	Ga	ϵ	97.188	3.753(4)	15.934(8)
1093 (<i>и</i>)	966 (127)	Ga	ϵ	97.435	3.757(1)	15.942(2)
1093 (<i>и</i>)	872 (221)	Ga	γ	97.139	3.752(4)	23.904(7) (=15.936 ^{·3/2})
1123 (<i>и</i>)	-	GaSe+Ga	ϵ	-	-	-
1123 (<i>и</i>)	-	GaSe + Ga ₂ Se ₃	γ	-	-	-
900 (<i>и</i>) (без йодидов)	-	GaSe+Ga	ϵ	97.364	3.756(2)	15.939(3)
900 (<i>и</i>) (без йодидов)	-	GaSe + Ga ₂ Se ₃	γ	97.100	3.751(1)	23.907(2) (=15.938 ^{·3/2})

Управление составом сульфидов индия при помощи расплавов In_xAu_x в качестве источника или геттера индия. При рассмотрении галогенидных транспортных процессов с участием индия и сульфидов индия в закрытой системе, обнаружено, что наложения одного лишь температурного градиента недостаточно для заметного самопроизвольного переноса индия из его низших сульфидов, а также транспорта элементарного индия. Основной причиной этого является доминирование моногалогенидов в паре над индием и его низшими сульфидами. Тем не менее, нами был разработан способ неразрушающего галогенидного химического транспорта и в этой системе. Для осуществления управления составом в таком транспорте нами был предложен и применен прием разбавления индия в шихте инертным разбавителем, в качестве которого использовано золото. Способ основан на уменьшении химического потенциала индия в управляющей шихте при разбавлении транспортируемого компонента этой шихты (In) разбавителем (Au), индифферентным по отношению к пару. Экспериментально показана возможность управления составом сульфидов индия в системе "сульфиды индия - пар хлоридов In — шихта (Au-In)" при использовании как изотермического, так и неизотермического вариантов управления составом. Доказаны селективность транспортного процесса и его обратимость. Показано, что, например, при температуре 550 С в изотермическом транспорте в указанной системе использование шихты с содержанием золота менее 50 мол.% ведет к получению фазы InS . При использовании шихты с $*(\text{Au})=55-60$ мол.% реализуется фаза In_6S_7 , при большем содержании золота получается фаза In_2S_3 . Таким образом, определены условия, позволяющие осуществлять регулирование состава сульфидов индия в неразрушающем химическом транспорте.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Созданы физико-химические основы нового манометрического метода определения P - T - x диаграмм бинарных систем с использованием вспомогательного компонента (ВК). Определены требования к ВК и гетерофазным равновесиям. Показано, что информация об исходной бинарной системе может быть получена из манометрических исследований лишь некоторых вариантов гетерофазных равновесий, характеризующихся определенным распределением ВК в фазах тройной системы. Проанализированы и предсказаны не использовавшиеся ранее варианты гетерофазных равновесий для определения фазовых диаграмм бинарных систем. На основании термодинамического анализа ряда систем установлено, что при манометрических исследованиях равновесий с участием ВК возможно: а) — построение фазовых диаграмм бинарных систем; б) - сканирование областей гомогенности; в) — расчет химических потенциалов компонентов; г) определение интегральных термодинамических свойств. Определен алгоритм планирования и организации эксперимента, а также обработки первичных данных для получения фазовых диаграмм бинарных систем и термодинамических свойств соединений в них.

2. На основании термодинамического анализа показана возможность исследования систем: Ga-S(Se) в трех- и четырехфазных равновесиях с участием углерода и (отдельно) - нитрида галлия (GaN).
3. Корректность сделанных в теоретическом анализе выводов подтверждена экспериментальным манометрическим исследованием и построением фазовых диаграмм бинарных систем Ga-Se, Ga-S, In-S. Определены $T-x$ и $p-T$ $\mu_{\text{Ga}}-T$ - диаграммы этих систем. Рассчитаны интегральные термодинамические характеристики монохалькогенидов галлия - GaS и GaSe.
4. Предложен и для систем Ga-Se-I и Ga-S-I определен новый тип диаграмм ($K_p^{\text{het}}-T$, $K_p^{\text{het}}-T-x$), которые являются основой для определения условий регулирования нестехиометрии с помощью селективных ХТР, а также используются в уточнении границ областей гомогенности бинарных фаз. (K_p^{het} - величина, обычно называемая константой гетерогенного равновесия) халькогенидов галлия.
5. Определены области гомогенности моноселенида и моносulfида галлия. Выявлено соответствие данных, получаемых при использовании в роли ВК различных компонентов (С1, I) и при различных фазовых соотношениях в системах (методы "ВК только в паре" и "метод растворимости газов").
6. В тензиметрических экспериментах без участия ВК исследованы фазовые диаграммы и области гомогенности промежуточных фаз в системах Si-As и Ge-As. Проведено сравнение фазовых диаграмм арсенидов германия и кремния с полученными ранее диаграммами монохалькогенидов галлия и индия, основанное на близости структур и характера химических связей в этих группах соединений. Выявлено, что области гомогенности этих соединений объединяет следующая важная особенность: узкие во всем температурном интервале области гомогенности этих соединений имеют резкие (до нескольких процентов) расширения в областях, близких к максимальным температурам плавления фаз. Такое расширение для GaSe приводит к появлению ретроградного солидуса со стороны со стороны CaгБез в узком температурном интервале (~60 К). При этом область гомогенности фазы, протяженность которой при температурах, меньших 1080 К составляет 0.12 мол. % Se, расширяется в сторону селена до состава 50.6 мол. % Se. Для диарсенида германия такое расширение области гомогенности (до 1.8 мол % As) происходит в еще меньшем диапазоне температур. В противоположность первым двум фазам область гомогенности моносulfида галлия остается узкой (<0.08 ат.%) во всем температурном интервале. На основании экспериментов по интеркалированию и данных высокотемпературных рентгеновских экспериментов показана способность некоторых слоистых кристаллов $A^{III}B^{VI}$ и $A^{IV}B^V$ к образованию дефектов межслоевого внедрения (автоинтеркалирование), что объясняет необычную форму областей гомогенности GaSe и кристаллографически родственных соединений (**GeAs₂**, **SiAs**, **SiAs₂**).
7. Создан Новын метод регулирования нестехиометрии с помощью селективных-иеразрушающих транспортных химических реакций (т.е. с участием

ВК). Основа способа состоит во введении или удалении одного из компонентов образца при помощи селективной транспортной химической реакции, проводимой в изо- или неизотермических условиях .

8. Показано, что направление селективного массопереноса — введение или удаление из образца одного из компонентов, что необходимо для регулирования нестехиометрии в ХТР - системах, определяется только тремя параметрами: температурами (T_2 , T_1), при которых находятся *образец* и *шихта* (донор или геттер химически переносимого через газ компонента), и составом шихты (x). Транспорт прекращается при достижении *стационарных состояний*, причем состав регулируемого образца (x) определяется теми же тремя параметрами (T_2 , T_1 , x). Определены следующие условия, которые должны быть наложены на транспортную систему, чтобы в ней достигались стационарные состояния с нулевым массопереносом: а) соизмеримость в паре обеих молекулярных форм в уравнении (1') (AC_p , AC_2); б) отсутствие кинетических затруднений достижения равновесия; в) отсутствие в тройной системе тройных соединений и соединений транспортного агента С со вторым (нетранспортируемым) компонентом В (условие индифферентности третьего компонента по отношению ко второму); г) практически полная нерастворимость транспортного агента С в соединении A_xB_y , состав которого регулируется при помощи данного варианта химического транспорта; д) соединение A_xB_y должно сохранять нелетучесть в условиях эксперимента.

Показано, что при соблюдении этих условий стационарное состояние без массопереноса достигается при любых начальных составах образца.

9. Предложен новый тип диаграмм, описывающих состояние ХТР -систем в стационарных состояниях без массопереноса. $x_2-T_2-T_1$ — диаграмма показывает, как состав образца связан с температурами шихты - источника/геттера транспортируемого компонента при условии, что состав этой шихты фиксирован. Из аналитических зависимостей параметра K_p^{het} от температуры и состава построена T_2-T_1 - проекция $x_2-T_2-T_1$ - диаграммы неравновесной транспортной системы “Образец системы Ga-Se - ПАР_{Ga+Ga₃} - Шихта металл Ga”. Обосновывается, что определение таких диаграмм является основой для управляемого синтеза соединений с заранее заданными свойствами при помощи неразрушающего химического транспорта.
10. На примере транспортной системы “Образец системы Ga-Se - ПАР_{Ga+Ga₃} - Шихта металл Ga” экспериментально доказана обратимость стационарного состояния: увеличение разности температур (ΔT) между зонами образца (T_2) и шихты (T_1) приводит к обеднению регулируемого образца галлием, а уменьшение этой разницы вызывает обратный процесс, причем галлий транспортируется в зону с большей температурой.
11. Впервые показано, что при помощи неразрушающего химического транспорта можно, во-первых, управлять нестехиометрическим составом моноселенида галлия, и во-вторых - принадлежностью к тому или иному политу типу слоистого GaSe.

12. Для осуществления управления нестехиометрией с помощью транспортной реакции типа (Г) показана необходимость соизмеримости парциальных давлений молекулярных форм ВК, участвующих в транспортной реакции — иначе регулирование массопереноса становится затруднительным. Для случая, когда эти давления (форм AC_q и AC_2) сильно различаются предложен прием снижения химического потенциала транспортируемого компонента в шихте (источнике или геттере этого компонента). Экспериментально показана эффективность такого приема на примере системы “Образец системы In-S – ПАР” флюиды In – ШИХТА системы Au-In”.

Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:

1. Chemical transport reactions as a new variant of the phase composition control / A.Yu. Zavrazhnov, D.N. Turchen D.N., A.V. Naumov et all // Journal of Phase Equilibria. - 2003. - V. 24, N4 (August). - P. 330-339.
 2. Завражнов А.Ю. Исследование P - T - x — диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента / А.Ю. Завражнов // Журн. Неорг. химии. - 2003. - Т. 48, № 10. - С. 1722-1736
 3. Неаддитивность свойств и возможность образования несоизмерных структур в сплавах системы GaSe-GaSe₂ / А.Ю. Завражнов, В.С. Первов, Е.В. Махонина и др. // Неорг. материалы. - 2004. - Т. 40, № 2. - С. 149-157
 4. Zavrazhnov A.Yu. The features of P-T-x diagrams of two-component systems with nonstoichiometric compounds / V.P. Zlomanov, A.Yu. Zavrazhnov, A.V.Davydov // Journal Intermetallics. - 2003. - V. 11, N 11-12 P. - P. 1287-129
 5. Химические транспортные реакции в управлении составом нестехиометрических кристаллов / АЛЮ. Завражнов, Д.Н. Турчен, Е.Г. Гончаров, В.П. Зломанов // Журн. Неорг. химии. - 2002. - Т. 47, №. 4. - С. 463-467.
 6. Manometric Method for the Study of P-T-X Diagrams / A.Yu. Zavrazhnov, D.N.Turchen, Eu.G. Goncharov, V.P. Zlomanov // Journal of Phase Equilibrium. - 2001. - V. 22, N4. - P. 482-490/
 7. Твердофазное взаимодействие в тонких пленках системы CdS - Bi₂S₃/ А.Ю. Завражнов, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко, А.Н. Лукин, Е.И. Завалишин Е.И. // Журн. Неорг. материалы. - 2000. - Т. 36, № 12. - С. 1424-1427.
 8. Oxidizing Intercalation Of Layered Structures / A.Yu. Zavrazhnov, V. Semenov, D. Turchen, V. Zlomanov, V. Pervov // Journal of Materials Technology. - 2000. - V. 15, N2. - P. 155-160.
 9. Газовый транспорт в системе Ga-Se-I и возможность управляемого синтеза селенидов галлия / А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен, Е.Г. Гончаров, Т.А. Пригородова // Журн. Неорг. химии. - 2000. - Т. 45, № 1. - С. 32 - 35.
 10. Завражнов А.Ю. Окислительное внедрение в структуры типа GaSe / А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен // Конденсированные среды и межфазные границы. - 1999. -Т. 1, № 2. - С. 190-196.
- И. Сканирование Т-Х- проекций фазовых микродиаграмм по растворимости газов в расплавах. Область гомогенности GaSe при температурах предплавления / А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен, Е.Г. Гончаров, Т.А. Пригородова // Журн. Общ. химии. - 1999. - Т. 69, № 5. - С. 1-8.

12. Термодинамическая стабильность и структурные переходы в фазах переменного состава системы Ga-Nb(Ta)-Se / А.Ю. Завражнов, В.С. Первое, В.В. Волков, Е.В. Махонина, Д.Н. Турчен // Неорг. материалы. — 1999. - Т. 35, № 4. - С. 416-420.
13. Фазовые равновесия в системе Ta-Se и оценка области гомогенности ТаБег / А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен, Е.И. Завалишин, Г.О. Владимиров, Е.Г. Гончаров // Журн. Общ. химии. - 1999. - Т. 69, № 1. - С. 3-6.
14. Исследование нестехиометрии фаз с низкой летучестью. Область гомогенности GaSe / А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен, Е.Г. Гончаров, М.В. Федорова, А.В. Суворов // Журн. Общ. химии. - 1998. - Т. 68, № 6. - С. 920-925.
15. Состав паровой фазы и равновесие в системе Ga-Se-I / А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен, Е.Г. Гончаров, М.К. Шаров // Журн. Неорг. химии. - 1998. - Т. 43, № 8. - С. 1376-1380.
16. *P-T-X* - диаграмма системы Ge-As вблизи диарсенида германия / А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен, Е.Г. Гончаров, М.В. Федорова // Неорг. материалы. - 1998. - Т. 34, № 7. - С. 775-780.
17. Исследование микроструктуры монокристаллов моноселенидов индия и галлия / А.Е. Попов, А.Ю. Завражнов, В.Н. Семенов, Е.М. Авербах, О.В. Некрасов // Неорг. материалы. - 1996. - Т. 32, № 6. - С. 664-666.
18. Завражнов А.Ю / Полупроводниковые фосфида и арсениды германия и кремния / А.Е. Попов, Е.Г. Гончаров, А.Ю. Завражнов // Неорг. материалы. - 1995. - Т. 31, № 5. - С. 579-592.
19. Микрогетерогенность и протяженные дефекты в кристаллах Cd_{1-x}Hg_xTe / Я.Л. Угай, А.Ю. Завражнов, А.Е. Попов, А.М. Самойлов // Неорг. материалы. - 1995. - Т. 31, № 1. - С. 37-50.
20. О возможности внедрения молекул некоторых органических соединений в GaSe и InSe / А.Ю. Завражнов, О.В. Некрасов, А.Т. Фалькенгоф, В.Н. Семенов, Э.А. Долгополова // Неорг. материалы. - 1994. - Т. 30, № 8. - С. 1030-1033.
21. Завражнов А.Ю *P-T-X* - фазовая диаграмма диарсенида кремния / А.Е. Попов, Е.М. Авербах, А.Ю. Завражнов // Неорг. материалы. - 1993. - Т. 29, № 11. - С. 1458-1461.
22. Окислительное внедрение HNO₃ в GaSe и InSe / О.В. Некрасов, А.Т. Фалькенгоф, А.Ю. Завражнов, В.Н. Семенов, Э.А. Долгополова // Неорг. материалы. - 1994. - Т. 30, № 6. - С. 737-740.
23. Механизм электропроводности дисилицидов переходных металлов при низких температурах / В.З. Анохин, Л.А. Малевская, Э.А. Сысоева, В.А. Зеленин, А.Ю. Завражнов // Докл. АН СССР. - 1991. - Т. 319, № 1. - С. 170-173.
24. Синтез и физико-химическое исследование промежуточных фаз в системе CuS-TiS₂ / А.Т. Фалькенгоф, В.С. Первое, С.П. Евсеева, А.Е. Попов, А.Ю. Завражнов // Журн. неорг. химии. - 1989. - Т. 34, № 1. - С. 12-15.
25. Завражнов А.Ю. Получение арсенидов кремния методом химических транспортных реакций / Я.А. Угай, А.Е. Попов, А.Ю. Завражнов // Неорг. материалы. - 1989. - Т. 25, № 5. - С. 709-712.

3

№ - 5800

232