

Нами выполнены расчеты термодинамических свойств большого количества систем Si—Me, которые приведены в таблице в виде коэффициентов a и b . По ним легко вычислить все избыточные термодинамические свойства: $\overline{\Delta H}_1 = ax_2^2$; $\overline{\Delta S}_2^{изб} = bx_2^2$; $\overline{\Delta G}_1^{изб} = \Delta H_1 - T\Delta S_1^{изб}$.

Указан также интервал составов, для которого на диаграмме состояния имеется равновесие жидкий раствор — твердый компонент. Для большинства приведенных систем данные отсутствуют, что связано с трудностями экспериментального характера (тугоплавкость, агрессивность, летучесть).

Для иллюстрации на рис. 2, 3 приведены расчетные величины для сплавов системы In—Si (диаграмма состояния с простой эвтектикой) и Ca—Si (диаграмма состояния с соединением). Как и следовало ожидать, для жидких сплавов Si—In характерны положительные отклонения от закона Рауля и положительные теплоты смешения. Для силикокальциевых расплавов получены отрицательные отклонения от закона Рауля и отрицательные энтальпии смешения. Эти данные не противоречат общим представлениям о характере взаимодействия в системах такого типа.

Таким образом, полученные путем расчетов термодинамические свойства жидких сплавов систем Si—Me правильно отражают природу этих растворов и могут быть использованы для вычисления свойств трехкомпонентных систем по известным уравнениям Колера, Бонье, Тупа.

1. Баталин Г. И., Кудин Г. И., Судавцова В. С. Прогнозирование термодинамических свойств двухкомпонентных растворов с помощью диаграмм состояния.— В кн.: Термодинамика металлических систем: Мат. IV Всесоюз. совещ. Алма-Ата: Наука, 1979, ч. 1, с. 10—12.
2. Кауфман Л., Бернетт Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ.— М.: Мир, 1972.—300 с.
3. Баталин Г. И., Судавцова В. С. Термодинамические свойства расплавов системы Mn—Si.— Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1975, 2, № 10, с. 1782—1787.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 25.05.83

УДК 546.49'24+546.811'24

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ HgTe—SnTe

П. Ф. Венгель, В. Н. Томашик, И. Б. Мизецкая

На основе HgTe исследовано незначительное число систем [1], хотя полупроводниковые материалы на базе теллурида ртути находят все более широкое применение в современной полупроводниковой технике. Цель настоящей работы — изучить методами физико-химического анализа диаграмму состояния системы HgTe—SnTe.

Исходные компоненты синтезировали из простых веществ высокой степени чистоты. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на микрокалориметре, используя в качестве дифференциальной термодары батарею из 64 хромель-алюмелевых термодар. Микрокалориметр предварительно градуировали по температурам плавления KNO_3 , K_2SO_4 , Zn и Sb. В качестве эталона использовали ампулу с Al_2O_3 . С целью гомогенизации образцы выдерживали 10—12 ч в расплавленном состоянии. Использование кварцевых ампул небольших размеров приводило к незначительному разложению HgTe.

Микроструктуру механически полированных шлифов исследовали с помощью металломикроскопа МИМ-7. Взаимную растворимость изучали на образцах, выдержанных при температуре эвтектики и закаленных в воде. Полученные образцы содержали большое количество шаровидных пор. В связи с плохой контрастностью полей SnTe и HgTe образец, содержащий 1 мол. % SnTe, травил в 60 %-ной азотной кислоте. Скорость травления SnTe значительно превышала скорость травления HgTe, поэтому на фотографии фаза HgTe имеет серый цвет, а вытравленный SnTe представляет собой черные узкие полосы, расположенные в промежутках между HgTe.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-2,0 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (никелевый фильтр). Микротвердость полученных образцов изучали с помощью прибора ПМТ-3.

Диаграмма плавления системы HgTe—SnTe имеет, простой эвтектический вид

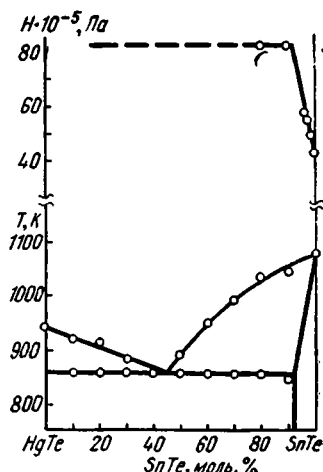


Рис. 1. Диаграмма состояния системы HgTe—SnTe, зависимость микротвердости образцов от состава.

(рис. 1) с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Эвтектика содержит 45 мол. % SnTe и кристаллизуется при $857 \pm 3^\circ$. Данные микроструктурного анализа свидетельствуют о двухфазности образцов в интервале 1—94 мол. % SnTe (рис. 2). По данным РФА растворимость HgTe в SnTe достигает 7 мол. %: линии HgTe появляются на дифрактограммах при 8 мол. % HgTe. В области твердых растворов на основе SnTe микротвердость увеличивается от чистого SnTe до твердого раствора, содержащего 7 мол. % HgTe (см. рис. 1). Таким образом, при эвтектической температуре растворимость SnTe в HgTe не превышает 1 мол. %, а HgTe в SnTe составляет 7 ± 1 мол. %. При комнатной температуре область твердых растворов на основе SnTe уменьшается до 6 мол. %.

Для определения характера взаимодействия компонентов системы HgTe—SnTe в расплаве рассчитывали термодинамические свойства вдоль линии ликвидуса. Коэффициент активности f находили по уравнению

$$\ln f = \ln x - (\Delta H_{пл} / RT_{пл}) (T_L - T_{пл} / T_L), \quad (1)$$

Термодинамические свойства сплавов системы HgTe—SnTe вдоль кривой ликвидуса

T_L , К	$x_L^{практ}$	$x_L^{теор}$	f	$\ln f$	$\Delta \bar{G}_{раз}$, Дж/моль
HgTe					
922	0,9	0,8982	1,0020	0,0020	15,33
914	0,8	0,8613	0,9288	-0,0738	-560,81
883	0,7	0,7265	0,9635	-0,0372	-273,09
857	0,55	0,6237	0,8818	-0,1258	-896,34
SnTe					
1049	0,9	0,901	0,9989	-0,0011	-9,6
1034	0,8	0,8533	0,9375	-0,0645	-554,5
990	0,7	0,7205	0,9715	-0,0289	-237,9
952	0,6	0,6148	0,9759	-0,0244	-193,1
888,5	0,5	0,4588	1,0898	0,0860	635,6
857	0,45	0,3891	1,1565	0,1454	1036,0

где x — мольная доля растворителя при температуре начала кристаллизации сплава T_L ; $\Delta H_{пл}$, $T_{пл}$ — теплота и температура плавления растворителя. Избыточную парциальную энергию определяли по формуле

$$\Delta \bar{G}_{изб} = RT \ln f. \quad (2)$$

При расчетах были использованы значения теплоты и температуры плавления из [2, 3]: для HgTe 36,85 кДж/моль и 943 К; для SnTe

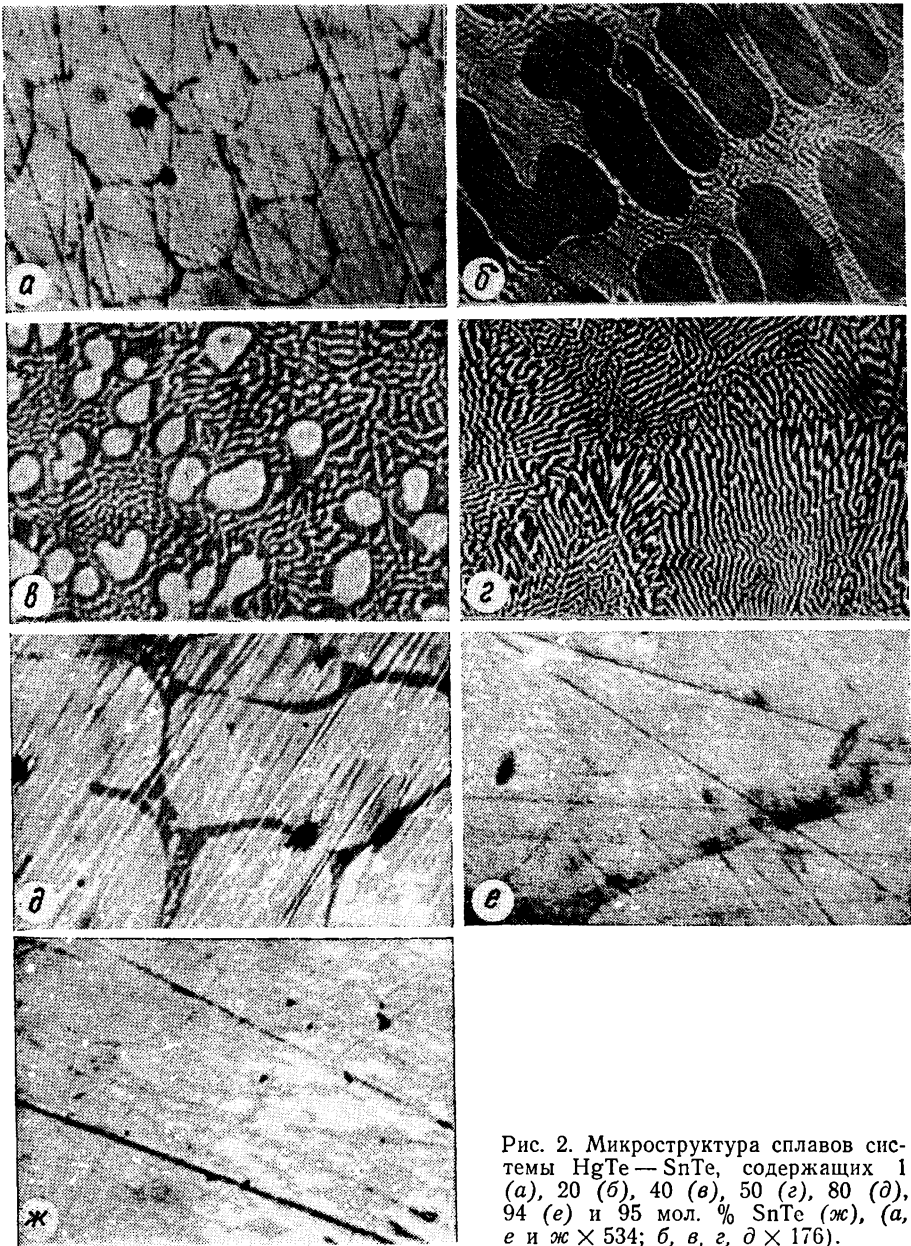


Рис. 2. Микроструктура сплавов системы HgTe—SnTe, содержащих 1 (а), 20 (б), 40 (в), 50 (г), 80 (д), 94 (е) и 95 мол. % SnTe (ж), (а, е и ж $\times 534$; б, в, г, д $\times 176$).

32,76 кДж/моль и 1079 К соответственно. Термодинамические свойства сплавов вдоль кривой ликвидуса, полученные в результате расчетов по уравнениям (1), (2), приведены в таблице.

Точность измерения температуры составляла $\pm 3^\circ$, следовательно, погрешность в расчетах $\Delta \bar{G}_{изб}$ не превышает 25 Дж/моль. Как видно из таблицы, в системе HgTe—SnTe наблюдаются незначительные отклонения активности от идеальности, что приводит к более сильному

взаимодействию однородных молекул. Этим, по-видимому, и объясняется небольшая взаимная растворимость HgTe и SnTe .

Таким образом, методами физико-химического анализа исследована диаграмма состояния системы HgTe — SnTe , и проведен расчет термодинамических свойств системы вдоль линии ликвидуса. Установлено, что система описывается диаграммой состояния эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

1. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.— Киев : Наук. думка, 1982.—167 с.
2. Garbato L., Ledda F. Evaluation of heats and entropies of fusion by quantitative differential thermal analysis method.— *Thermochim. acta*, 1977, 19, N3, p. 267—269.
3. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Термодинамика в цветной металлургии.— М. : Металлургия, 1974.— Т. 6. 200 с.

Институт полупроводников АН УССР,
Киев

Поступила 28.04.83

УДК 66.093.6:541.44

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Л. В. Трапезникова, Г. В. Лантух

Двойные фосфаты, как известно, применяются в качестве люминофоров. Хорошо известны люминофоры с красным свечением на основе ортофосфата цинка (активатор марганец) [1]. Поскольку люминесцентные свойства различных фаз фосфата часто резко отличаются, то характеристика фазового состава основы люминофора при различных температурах имеет большое значение. В этой связи представляет интерес исследование ИК-спектров $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Данные ИК-спектроскопии об указанном фосфате в литературе отсутствуют.

Для исследования процессов, протекающих при обезвоживании кристаллогидрата марганца — цинка, нами сняты и изучены ИК-спектры поглощения синтезированного $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и промежуточных продуктов его дегидратации, полученных при различных температурах.

Спектры поглощения снимали на ИК-спектрофотометрах UR-20 и «Перкин — Эрмлер М-5 325» на 4-й и 5-й щелевых программах соответственно в области 3800 — 400 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле и таблеток в КВг. Концентрация вещества при таблетировании составляла $1,5 : 150$ мг КВг. Из сравнения полученных результатов следует, что для данного объекта способ приготовления образцов на вид спектров не влияет (табл. 1, рисунок).

В спектре исходного двойного марганец — цинк ортофосфата тетрагидрата наблюдается интенсивная полоса с максимумом 3330 см^{-1} и двумя нечетко выраженными перегибами 3515 и 3180 см^{-1} (рисунок, кривая 1). Это свидетельствует о существовании трех видов воды в решетке гидрата, что согласуется со структурными исследованиями α -гопента [2], в соответствии с которыми вода в кристаллической решетке расположена по трем неэквивалентным положениям, причем $\text{H}_2\text{O}_\text{I}$ существенно отличается от $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$, $\text{H}_2\text{O}_\text{III}$. Энергетическое состояние $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$ незначительно отличается от $\text{H}_2\text{O}_\text{III}$ (0,5 %).

Полоса 3515 см^{-1} в спектре $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ может свидетельствовать о присутствии ОН-групп, участвующих в слабой водородной связи [3, 4]. Относительно высокое значение частоты 3515 см^{-1} , отвечающее валентным колебаниям ОН-групп, и удаление двух молекул воды при сравнительно низкой температуре (120 — 155°), как свидетель-