

УДК 546.86'22'15:541.22

ХИМИЯ

Б. А. ПОПОВКИН, В. А. ТРИФОНОВ, В. А. ЛЯХОВИЦКАЯ,
академик А. В. НОВОСЕЛОВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ
СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ ПО РАЗРЕЗУ $SbJ_3 - Sb_2S_3$**

Ранее непосредственного изучения ширины области гомогенности сегнетоэлектрика — полупроводника сульфоиодида сурьмы не проводилось. Однако довольно значительный разброс данных по некоторым электрофизическим свойствам монокристаллов $SbSJ$ (температура фазового перехода, максимум спектральной фоточувствительности и др.), полученных разными авторами (¹⁻⁶), может служить указанием на наличие у сульфоиодида сурьмы заметного отклонения от стехиометрии. Поскольку $SbSJ$ является тройным соединением, то, вообще говоря, область гомогенности на его основе нужно рассматривать в концентрационном треугольнике тройной системы $Sb-S-J$. Мы ограничились изучением отклонения сульфоиодида сурьмы от стехиометрии только по разрезу $SbJ_3-Sb_2S_3$. Как показано в работе (⁷), этот разрез является квазибинарным. Для определения границ области гомогенности сульфоиодида сурьмы был использован разработанный нами метод, основанный на регистрации межфазовых переходов при постепенном изменении состава конденсированных фаз за счет их инконгруэнтного испарения в замкнутый объем.

С помощью кварцевого мембранных манометра Бурдона измерялось давление насыщенного пара в зависимости от температуры для образцов, содержащих 48—49 мол. % Sb_2S_3 в системе $SbJ_3-Sb_2S_3$. Как показано нами ранее (⁸), пар в изучаемой системе состоит практически только из молекул SbJ_3 . Поэтому в процессе испарения в замкнутый объем состав конденсированной фазы смещается в сторону сульфида сурьмы. Подбирая определенным образом величину навески и объем манометра, можно в процессе нагревания перейти от трехфазного равновесия жидкость (L) — твердый сульфоид сурьмы (S_{SbSJ}) — газ (G) к двухфазному $S_{SbSJ}G$ и далее вновь к трехфазным $S_{SbSJ}S_{Sb_2S_3}G$ или $S_{SbSJ}LG$. Такие переходы должны отмечаться точками перегиба на кривых зависимости давления пара от температуры. Зная величину и состав навески (число молей Sb_2S_3 — $N_{Sb_2S_3}$, и число молей SbJ_3 — N_{SbJ_3}), объем манометра (V), а также температуру (T) и давление (P), соответствующие точкам перегиба, можно по формуле

$$X \text{ мол. \% } Sb_2S_3 = \frac{RTN_{Sb_2S_3}}{RTN_{Sb_2S_3} + RTN_{SbJ_3} - PV} \cdot 100 \quad (1)$$

расчитать граничные составы области гомогенности сульфоиодида сурьмы со стороны иодида сурьмы (переход от равновесия $LS_{SbSJ}G$ к равновесию $S_{SbSJ}G$) и со стороны сульфида сурьмы (переход от равновесия $S_{SbSJ}G$ к $S_{SbSJ}S_{Sb_2S_3}G$ или $S_{SbSJ}LG$).

Температура измерялась калиброванной Pt/PtRh термопарой, объем манометра определялся заполнением рабочей ячейки манометра водой, навески брались на весах типа АДВ-200, противодавление измерялось U-образным ртутным манометром с помощью катетометра КМ-10.

Предельная абсолютная ошибка для каждого из экспериментально определяемых параметров составляла в измерении температуры $\pm 2^\circ$, в определении навески $\pm 0,0005$ г, объема $\pm 0,3$ мл и давления $\pm 0,2$ мм рт. стол-

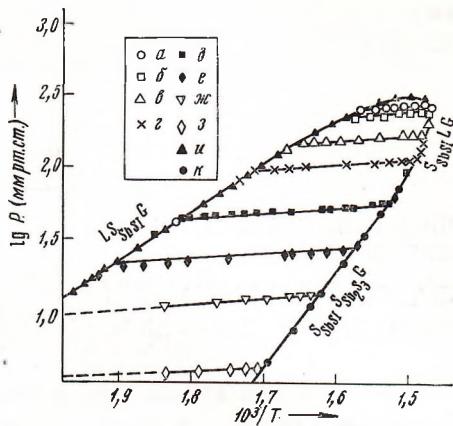


Рис. 1. Результаты изучения давления пара над образцами:

| | $m \text{ SbJ}_3, \text{ г}$ | $m \text{ Sb}_2\text{S}_3, \text{ г}$ | $V_{\text{ман}}, \text{ мл}$ |
|----------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| <i>а</i> | 0,6334 | 0,3960 | 14,30 |
| <i>б</i> | 0,9829 | 0,6145 | 24,45 |
| <i>в</i> | 0,9005 | 0,5620 | 33,90 |
| <i>г</i> | 0,9207 | 0,5756 | 53,30 |
| <i>д</i> | 0,1978 | 0,1236 | 24,35 |
| <i>е</i> | 0,7183 | 0,4759 | 54,40 |
| <i>ж</i> | 0,0996 | 0,0623 | 47,00 |
| <i>з</i> | 0,0236 | 0,0147 | 33,75 |

л — линия трехфазного равновесия LSsbsjG ; *к* — линия трехфазного равновесия SsbsjSsbsjG

ба. Образцы, загружаемые в манометр, готовились сплавлением предварительно синтезированных из элементов (сурьмы СУ-000, иода и серы марки В-4) иодида и сульфида сурьмы в эвакуированных кварцевых ампулах с

последующим отжигом сплавов при температуре 350°C в течение 250 час. Затем сплавы тщательно перетирались, прессовались в таблетки под давлением $\sim 50 \text{ кг}/\text{см}^2$ и помещались в манометр. Для достижения равновесия при определении давления пара образец выдерживался в течение 4—12 час. при температуре каждого измерения. Измерения проводились как при нагревании, так и при охлаждении манометра.

Следует отметить, что при сплавлении компонентов сульфида и иодида сурьмы непосредственно в рабочем объеме манометра равновесие не достигалось даже в течение 2—3 месяцев. Результаты определения давления пара над образцами различного состава при различных соотношениях величины навески и объема манометра представлены на рис. 1. Как видно, полученные кривые имеют ясно выраженные точки перегиба, соответствующие изменению числа фаз в системе. Начальные участки кривых совпадают с линиями трехфазных равновесий.

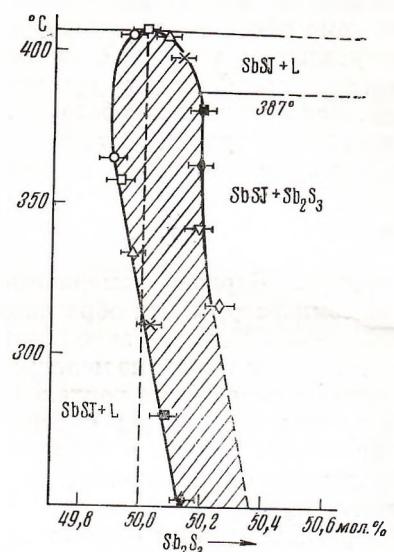


Рис. 2. Область гомогенности SbSJ по разрезу $\text{SbJ}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$

фазного равновесия LSsbsjG , а конечные — с линиями трехфазных равновесий SsbsjSsbsjG или SsbsjLG (').

Границы области гомогенности в координатах $T-X$, рассчитанные по формуле (1), представлены на рис. 2, где также указаны рассчитанные предельные абсолютные ошибки определения состава.

Данных о границе области гомогенности ниже 315° со стороны сульфида и ниже 240° со стороны иодида сурьмы в связи с малой величиной давлений в системе (менее 5 мм рт. столба) и трудностью установления равновесия получить не удалось.

Полученные результаты показывают, что область гомогенности сульфиоидида сурьмы в общем сдвинута в сторону сульфида сурьмы.

В исследованном интервале температур ширина области гомогенности максимальна (49,90—50,20 мол.-% Sb_2S_3) при 380°. Стехиометрический состав и составы с избытком иодида сурьмы термодинамически стабильны в наших условиях только при температурах выше 320°. Максимум темпе-

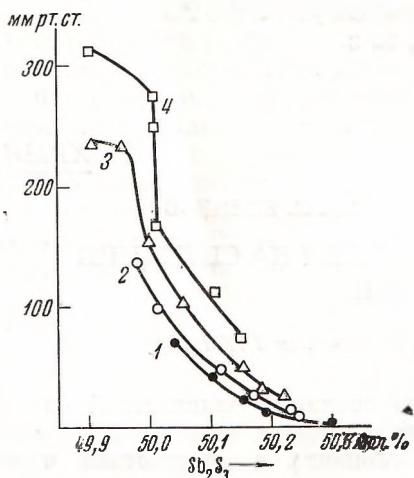


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы парциального давления пара SbI_3 внутри области гомогенности SbSJ . 1 – 300°C ; 2 – 330°C ; 3 – 360°C ; 4 – 390°C

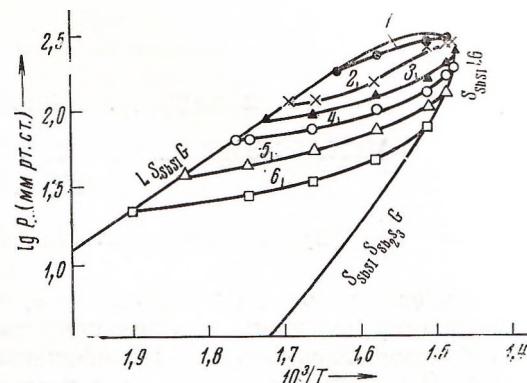


Рис. 4

Рис. 4. Изоконцентраты внутри области гомогенности SbSJ (в мол. % Sb_2S_3): 1 – 49,950; 2 – 50,000; 3 – 50,025; 4 – 50,050; 5 – 50,100; 6 – 50,150

ратуры плавления $407 \pm 2^\circ$ в пределах ошибок эксперимента соответствует стехиометрическому составу.

Полученные экспериментальные данные дают возможность построить изотермы парциального давления пара иодида сурьмы внутри области гомогенности (рис. 3). Как видно из рис. 3 в пределах ошибок эксперимента кривые имеют перегиб при составе около 50 мол. % иодида сурьмы, что, согласно (9), указывает на наличие упорядоченного состояния при стехиометрическом составе.

Представленные на рис. 4 изоконцентраты (зависимость давления пара образцов одного состава внутри области гомогенности от температуры) дают возможность подойти к решению вопроса о получении монокристаллов сульфиоиодида сурьмы заданного состава из газовой фазы или отжигом кристаллов в паре иодида сурьмы.

Указанный метод определения границ области гомогенности может быть применен и для других веществ с известным составом пара.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Mori, H. Tamura, J. Phys. Soc. Japan, v. 19, 247 (1964). ² Y. Sasaki, Japan. J. Appl. Phys., v. 3, 558 (1964). ³ P. Нитше, В. Мерц, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 28, 681 (1964). ⁴ G. Harbecke, J. Phys. Chem. Solids, v. 24, 957 (1963). ⁵ А. А. Греков, В. А. Ляховицкая и др., ДАН, т. 169, 810 (1966). ⁶ В. Н. Носов, В. А. Ляховицкая, Кристаллография, т. 11, 322 (1966). ⁷ А. А. Рязанцев, Л. М. Вареха и др., Неорганические материалы, т. 5, 7 (1969). ⁸ Б. А. Поповкин, В. А. Долгих и др., Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. (Матер. Всесоюзн. конфер.), Минск, 1973, стр. 153. ⁹ К. Вагнер, Термодинамика сплавов, М., 1957.