

В. М. ГЛАЗОВ, А. С. ТИМОШИН, В. Б. УФИМЦЕВ

О ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЖДУ АНТИМОНИДАМИ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 28 VI 1974)

К настоящему времени в ряде работ обобщен материал по фазовым равновесиям и физико-химическим свойствам твердых растворов в системах типа $A^{III}B^V-A^{III}B^V$. Отмечено, что для большинства систем разрез $A^{III}B^V-A^{III}B^V$ является квазибинарным и характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах (^{1, 2}).

Применение термодинамической теории регулярных растворов позволило описать линии фазовых равновесий для большинства систем этого типа и предположить тенденцию к положительному отклонению от идеальности свойств твердых и жидких растворов (³).

Среди систем $A^{III}B^V-A^{III}B^V$ система $InSb-GaSb$ выделяется непостоянством величин энергий смешения, рассчитанных вдоль линий ликвидуса и солидуса (⁴), и несоответствием данных термодинамического анализа в приближении регулярных растворов результатам прямых термодинамических исследований (⁵). А именно, из экспериментальных данных (⁵) следует, что теплота смешения при образовании как твердых, так и жидких растворов отрицательна, тогда как из расчетов в приближении регулярных растворов следует, что она положительна. Отсюда вытекают и противоположные заключения о характере межмолекулярного взаимодействия в данной системе. Кроме того, рентгенографическое исследование закаленных из жидкости сплавов тройной системы $In-Ga-Sb$ позволило сделать заключение о существовании комплексов $InGa_2Sb_2$, т. е. о проявлении сильного химического взаимодействия в жидкой фазе (⁶).

Учитывая ограниченность возможностей применения теории регулярных растворов к квазибинарным системам, вообще, и к твердым растворам, в частности, а также малость величин тепловых эффектов смешения и трудности в расшифровке рентгенограмм, снятых с расплавов, для выяснения химической природы взаимодействия компонентов в системе $InSb-GaSb$ необходимо проведение комплексных исследований физических свойств сплавов в зависимости от температуры и концентрации. Возможность трактовки результатов таких исследований вытекает из основных принципов физико-химического анализа, развитого Н. С. Курнаковым (⁷), позволяющих на основании изучения комплекса диаграмм состав — свойство делать достаточно обоснованные выводы о взаимодействии компонентов в растворах.

В связи с этим целью данной работы было исследование свойств расплавов $InSb-GaSb$, таких как вязкость, электропроводность и плотность. Исследовались сплавы $InSb-GaSb$, содержащие 0 ($InSb$); 10, 20, 25, 30, 33,3; 40, 45, 50, 55, 60, 63, 66,7; 70, 80, 90, 100 ($GaSb$) мол. % $GaSb$, в интервале от температуры ликвидуса до 1000° С.

Вязкость измеряли методом Майера — Швидковского, основанным на регистрации затуханий колебаний цилиндра, наполненного исследуемой жидкостью. Электропроводность измеряли методом Герца — Регеля, основанным на определении угла закручивания образца во вращающемся магнитном поле. Плотность определяли методом измерения максимального

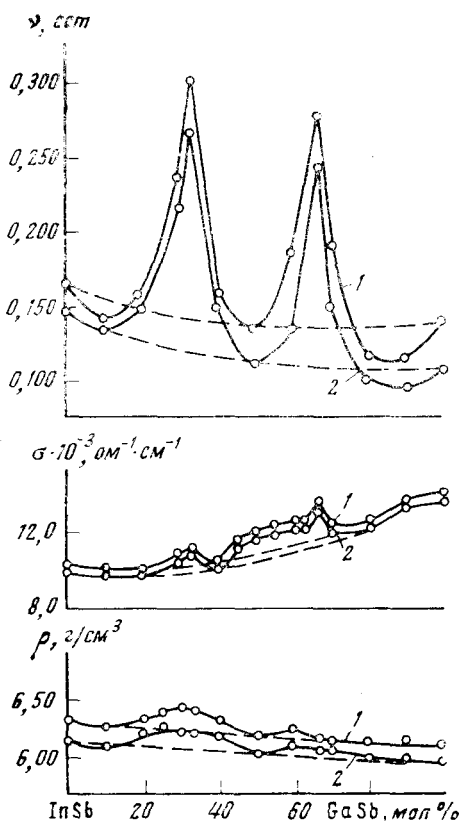


Рис. 1. Изотермы вязкости (ν), электропроводности (σ) и плотности (ρ) для расплавов системы InSb-GaSb (пунктирные кривые на изотермах вязкости рассчитаны по уравнению Аррениуса $\ln \nu = N_A \ln \nu_A + N_B \ln \nu_B$): 1 - 750°, 2 - 1000° C

Совместный анализ результатов исследований вязкости и электропроводности (устойчивые сингулярные максимумы) и плотности (положительные отклонения от аддитивной прямой) говорят о том, что процесс смешения компонентов в жидкой фазе в области составов 10–50 и 50–80 мол. % GaSb характеризуется тенденцией к агрегации разноименных частиц и образованию тройных комплексов типа In_2GaSb_3 и LnGa_2Sb_3 .

В соответствии с учением Н. С. Курнакова наблюдаемый характер изотерм вязкости следует связать с образованием устойчивых тройных соединений.

Этот вывод находится в соответствии со значением энтальпии смешения, полученным методом количественной термографии для твердых и жидких растворов эквимольного состава ⁽⁵⁾ ($\Delta H_{\text{ж}}^{\text{см}} = -50 \pm 15$ кал/моль и $\Delta H_{\text{тв}}^{\text{см}} = -600 \pm 550$ кал/моль). Определенное в работе ⁽⁵⁾ значение энтальпии смешения твердых растворов ($\Delta H_{\text{тв}}^{\text{см}} < 0$) указывает на наличие тенденции к взаимодействию разноименных компонентов и в твердой фазе. В связи с этим представляет интерес рассмотреть концентрационные зависимости плотности для твердых растворов InSb-GaSb при различных температурах.

При расчете плотности соединений (компонентов) InSb и GaSb их твердых растворов при температуре 25° использовались данные работы

давления пузырька газа, продуваемого через капилляр, погруженный в исследуемую жидкость. Погрешность измерений вязкости, электропроводности и плотности составляет соответственно 5,6; 6,0 и 0,7%. Результаты исследований представлены в виде изотерм свойств для температур 750 и 1000° C (рис. 1). На изотермах всех исследованных свойств в интервале составов 10–50 и 50–80 мол. % GaSb наблюдаются положительные отклонения от монотонных зависимостей. Максимальные величины отклонений для вязкости, электропроводности и плотности составляют соответственно 200,12 и 3,7%. На изотермах вязкости и электропроводности максимумы приходится на 33,3 и 66,7 мол. % GaSb и носят сингулярный характер. Максимумы на изотермах плотности выражены слабее. При этом максимумы на изотермах всех свойств устойчивы вплоть до температуры 1000°.

Следует подчеркнуть, что для всех исследованных сплавов зависимость электропроводности от температуры характеризуется отрицательным температурным коэффициентом, а сама величина электропроводности является характерной для металлов, на основании чего можно заключить, что плавление твердых растворов системы InSb - GaSb, как и плавление исходных соединений ^(8, 9) осуществляется по типу полупроводник - металл с изменением структуры и типа химической связи.

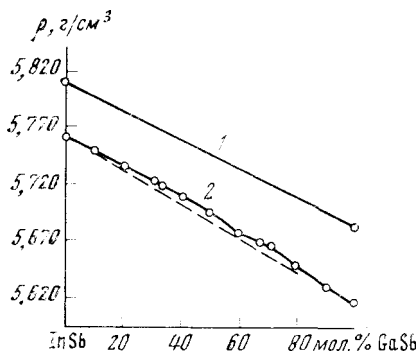


Рис. 2

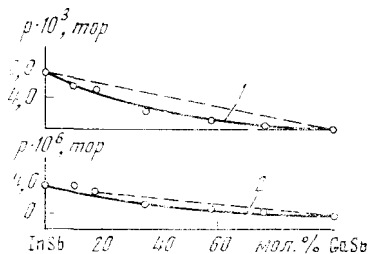


Рис. 3

Рис. 2. Изотермы плотности для твердых растворов системы антимонид индия — антимонид галлия: 1 — 25°, 2 — 525° С

Рис. 3. Изотермы давления насыщенного пара сурьмы над твердыми растворами системы антимонид индия — антимонид галлия: 1 — 523°, 2 — 410° С

(¹⁰), считая, что в системе InSb—GaSb выполняется закон Бегарда (²). Значения величин коэффициента термического расширения взяты из работы (¹¹). Результаты расчетов представлены на рис. 2. Можно видеть, что на кривых концентрационной зависимости плотности при температуре 525° выявляются области с положительным отклонением от аддитивной прямой, свойственной идеальным (совершенным) растворам. Усиление тенденции к взаимодействию разноименных компонентов твердого раствора можно проследить также по концентрационным зависимостям давления насыщенного пара сурьмы над твердыми растворами системы InSb—GaSb, рассчитанными по данным работы (¹²) (рис. 3). Из рис. 3 можно видеть, что величина отрицательного отклонения давления насыщенного пара сурьмы от аддитивной прямой увеличивается с 36 до 49% при повышении температуры от 410 до 523°. Анализируя результаты экспериментальных исследований и расчетов можно констатировать тенденцию к взаимодействию уже в твердом состоянии, которая усиливается с повышением температуры.

Процесс плавления, по-видимому, сопровождается усилением этой тенденции, вследствие чего в жидкой фазе образуются тройные химические соединения In_2GaSb_3 и $InGa_2Sb_3$, фиксируемые на диаграммах состав — свойство.

Следует подчеркнуть, что в данном случае, так же как и в ряде других (¹⁰), закон Дальтона в жидкой фазе проявляется весьма отчетливо, а сам факт наличия тройных соединений In_2GaSb_3 и $InGa_2Sb_3$ однозначно указывает на то, что анализ в приближении регулярных растворов дает качественно неверные представления о характере межмолекулярного взаимодействия в системе InSb—GaSb.

Московский институт
электронной техники

Поступило
28 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Горюнова, Сложные алмазоподобные полупроводники, М., 1968. ² Сборн. Полупроводниковые соединения A^{III}B^V. Пер. под ред. В. Н. Вигдоровича и А. Я. Нашельского, М., 1967, стр. 18. ³ Г. В. Никитина, В. Н. Романенко, Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, № 6, 156 (1964). ⁴ В. Б. Уфимцев, А. С. Тимошин, Г. В. Костин, Неорганические материалы, т. 7, 2090 (1971). ⁵ А. А. Мечковский, А. А. Савицкий и др., ЖФХ, т. 45, 2016 (1971). ⁶ В. П. Бобров, Кандидатская диссертация, М., 1969. ⁷ Н. С. Курнаков, Избр. тр., т. 1, Изд. АН СССР, стр. 80, 365. ⁸ В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, ФТТ, т. 4, 1841 (1962). ⁹ А. Р. Регель, В. М. Глазов, Вестн. АН СССР, в. 7, 75 (1967). ¹⁰ В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. П. Глаголева, Жидкие полупроводники, «Наука», 1967. ¹¹ П. А. Сирота, Ф. А. Шипило, Сборн. Химическая связь в полупроводниках. Минск, 1969, стр. 179. ¹² Г. В. Костин, В. Б. Уфимцев, А. Н. Крестовников, Неорганические материалы, т. 7, 2088 (1971).