

УДК 546.289+546.18+546.815

Е. Г. ГОНЧАРОВ, Л. И. СОКОЛОВ, Я. А. УГАЙ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ Ge — P

Методом дифференциально-термического анализа построена Т—Х диаграмма состояния системы германий—фосфор. Установлено существование в системе единственного соединения общей формулы GeP , плавящегося incongruently. Проведен расчет линии ликвидус в области кристаллизации германия; показана близость растворов в этой области к идеальным. Расчетным методом оценено изменение давления в системе вдоль линии трехфазного равновесия (до 50 ат.% фосфора).

Изучение системы Ge—P представляет значительный интерес из-за свойств фосфида германия [1]. Диаграмма состояния этой системы не изучена, но монофосфид германия получен синтезом из элементов [2].

Целью настоящей работы являлось исследование с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) Т—Х проекции диаграммы состояния системы Ge—P и сравнение ее с теоретически рассчитанной.

Приготовление образцов системы Ge—P сопряжено с определенными технологическими трудностями, связанными с практическим отсутствием химического взаимодействия между компонентами в замкнутой системе до достижения плавления фосфора (593°C , 43 атм). Кроме того, получение компактных и однородных по составу образцов возможно только при нагреве реакционной смеси выше температуры плавления германия, что еще более усложняет условия проведения эксперимента. В связи с этим приготовление образцов и ДТА проводили в сконструированной нами установке (рис. 1), представляющей собой камеру, изготовленную из жаропрочной стали, в которую под определенным давлением вводится инертный газ (азот, аргон). По мере нагрева камеры с реакционными сосудами стенки последних испытывают разность давлений внутри и снаружи ампулы, что позволяет корректированием давления аргона обеспечивать взрыво-

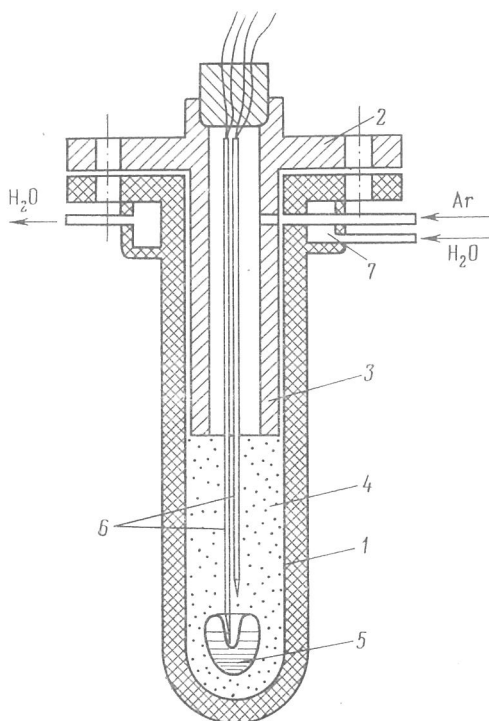


Рис. 1. Камера высокого давления.

1 — камера; 2 — крышка; 3 — медный блок для охлаждения; 4 — уплотняющая засыпка (Al_2O_3); 5 — сосуд Степанова с исследуемым веществом; 6 — термопары; 7 — коллектор водяного охлаждения

безопасность системы. Сплавление проводили в сосудах Степанова, изготовленных из кварцевого стекла толщиной стенок 2,5–3 мм. Навески компонентов помещали в сосуды Степанова с максимально возможным коэффициентом заполнения, что необходимо для уменьшения диссоциации сплавов и, как следствие, отклонения состава от первоначального. Нагрев камеры осуществляли со скоростью 1–2 град/мин; при достижении температуры плавления фосфора проводили изотермическую выдержку в течение 4–5 ч, затем нагрев продолжали и при температуре 960°С расплав гомогенизировали в течение 10–12 ч.

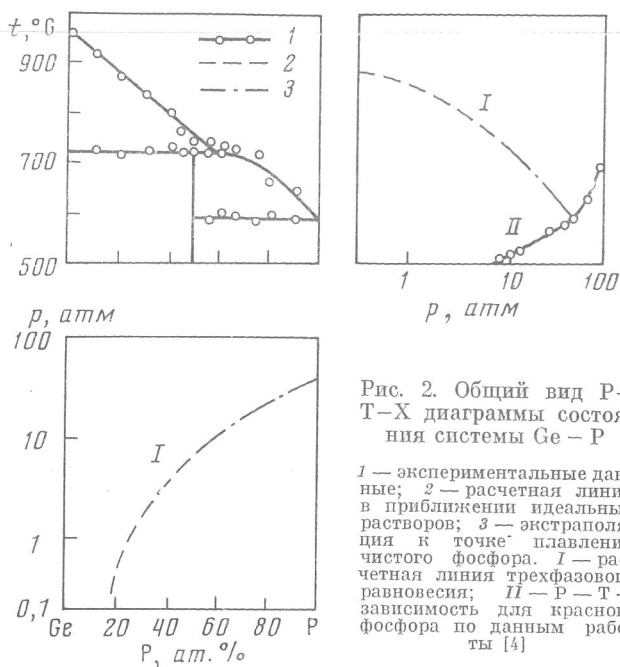


Рис. 2. Общий вид Р–Т–Х диаграммы состояния системы Ge – Р

1 — экспериментальные данные; 2 — расчетная линия в приближении идеальных растворов; 3 — экстраполяция к точке плавления чистого фосфора. I — расчетная линия трехфазового равновесия; II — Р–Т зависимость для красного фосфора по данным работы [4]

По окончании взаимодействия камеру охлаждали вместе с печью, соответственно понижая давление аргона в камере. Приведенная методика позволила получить в виде компактных слитков следующие составы: 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 75, 80, 90 ат.% фосфора. Полученные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 300 ч и затем использовали их для ДТА. Термографирование проводили с помощью пирометра Курнакова типа ФРУ-64. Сосудики Степанова с исследуемым веществом помещали в камеру (рис. 1), полость которой затем плотно набивали прокаленным порошком Al_2O_3 для уменьшения конвекционных потоков аргона. Дифференциальный спай термопары находился на 10–15 мм выше сосуда Степанова. Запись термограмм проводили в интервале температур 400–1000°С. Э.д.с. простой термопары до 400°С компенсировали путем введения противотока, что позволило увеличить чувствительность записи.

Т–Х диаграмму строили только по кривым нагревания, так как анализ кривых охлаждения затруднен из-за склонности расплава со значительным содержанием фосфора к глубокому переохлаждению.

Результаты ДТА представлены на рис. 2. Из приведенной диаграммы следует, что в системе германий – фосфор существует единственное эквимолярное соединение GeP , разлагающееся по перитектической реакции при 725°С. Перитектическая точка соответствует ~63 ат.% фосфора. Эвтектика со стороны летучего компонента вырождена. Результаты исследования, в основном, подтверждают приведенные в работе [3] наши данные относительно общего вида диаграммы состояния системы $Ge-P$, полученные косвенным методом путем исследования тройной системы $Ge-P-Pb$.

Для выяснения состава образующегося в системе соединения проведен химический анализ образца, полученного путем направленной кристаллизации расплава с 63%-ным содержанием фосфора. Анализ проводили по методике [2]. Результаты химического анализа показали, что состав сплава колеблется от 50 до 54 ат. % фосфора, что согласуется с областью гомогенности GeP [2].

Определенный интерес представляло определение природы расплава в области кристаллизации германия. С этой целью по экспериментально найденным точкам кривой ликвидус определяли концентрационную зависи-

Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии смешения

Рис. 4. Ветвь ликвидуса диаграммы состояния системы Ge-P (до 50 ат. % P) в координатах $\lg x - \frac{10^3}{T}$.

1 — экспериментальные данные; 2 — расчетная линия в приближении идеальных растворов; 3 — расчетная линия в приближении регулярных растворов ($W = -100$ кал/моль)

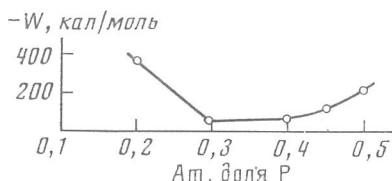


Рис. 3

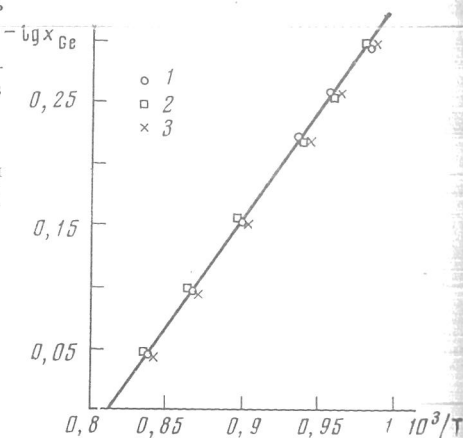


Рис. 4

мость энергии смешения (рис. 3). Расчет проводили по уравнению Ван-Лаара.

$$\lg x_{Ge} = \frac{\Delta H_{пл}^{Ge}}{4,575} \left(\frac{1}{T_{пл}^{Ge}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{(1-x_{Ge})^2 W}{4,575 \cdot T} \quad (1)$$

где x_{Ge} — атомная доля германия; $\Delta H_{пл}^{Ge}$ — энтальпия плавления германия (8300 кал/моль); $T_{пл}^{Ge}$ — температура плавления германия (1231° К).

Из рис. 3 видно, что энергия смешения в концентрационном интервале до 50 ат. % фосфора имеет отрицательный знак и изменяется в пределах от -80 до -377 кал/моль. Последнее свидетельствует о близости данных растворов к идеальным. Для подтверждения этого рассчитывали ветвь ликвидуса диаграммы состояния системы Ge-P (до 50 ат. % P) по уравнению Шредера. Результаты расчета в координатах $\lg x - \frac{10^3}{T}$ вместе с эксперимен-

тальными данными приведены на рис. 4. Там же показана зависимость $\lg x = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$, рассчитанная в приближении регулярных растворов с использованием значения $W = -100$ кал/моль. Совпадение экспериментальных и расчетных данных хорошее.

Выяснение природы растворов фосфора в германии позволило ориентировочно оценить изменение упругости пара фосфора вдоль линии трехфазного равновесия (давлением пара германия пренебрегали, так как оно при 1237° С равно $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. [4]). Расчет проводили по уравнению

$$p_{p_4}^{1/4} = p_{p_4}^{0/4} \cdot x$$

в предположении, что паровая фаза над расплавом GeP состоит из четырехатомных комплексов p_4 (p_4 — давление фосфора над расплавом; $p_{p_4}^0$ — дав-

ление над чистым фосфором при той же температуре; x — атомная доля фосфора в расплаве).

Так как исследуемый температурный интервал находится выше критической температуры фосфора (695°C), то при расчете в качестве стандартного выбрано состояние фосфора в виде перегретой жидкости. С этой целью температурную зависимость давления пара чистого жидкого фосфора [4] экстраполировали до необходимого температурного интервала. Результаты расчета приведены на рис. 2 в виде P — X и P — T проекций. Для технологических целей получения кристаллов фосфида германия особенно важно знать давление пара над расплавом эквиатомарного состава, которое, по расчетным данным, должно находиться в пределах 7—10 атм. Следует, однако, учитывать, что эта величина может отличаться от значения упругости пара фосфида германия в точке перитектического разложения.

Отрицательный знак величины энергии смешения свидетельствует о некоторой тенденции (хотя и незначительной) к взаимодействию разнотипных молекул в расплаве. Интересно некоторое увеличение (по абсолютной величине) энергии смешения в концентрационном интервале 30—50 ат. % фосфора, что может косвенно свидетельствовать об усилении межмолекулярного взаимодействия в расплаве и о возможности образования в системе второго фосфида с большим содержанием летучего компонента. Вместе с тем проведенный нами ДТА не подтвердил существования еще одного соединения в системе. К сожалению, отсутствие данных по энтальпии плавления фосфида германия не позволило провести расчет линии ликвидуса до 100 ат. % фосфора. Кроме того, такой расчет затруднен приблизительной оценкой температуры плавления GeP , так как это соединение разлагается, не достигая плавления.

Литература

1. F. Hulliger, E. Mooser. *J. Phys. Chem. Sol.*, **24**, 283 (1963).
2. M. Zumbach, M. Heimbrecht, W. Biltz. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, **242**, 237 (1939).
3. Я. А. Угай, Л. И. Соколов, Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов. *Ж. неорганич. материалы*, **8**, 1445 (1973).
4. А. Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Воронежский государственный
университет им. Ленинского комсомола
Кафедра неорганической химии

Поступила в редакцию
25 января 1974 г.