

УДК 546. 14. 15. 19. 48 : 536. 422.1 : 544.173

ТЕНЗИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЛУК Cd₂As₃Br та Cd₂As₃I**Гасинець С.М., Риган М.Ю., Шпирко Г.М.**

*Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації
Інституту проблем реєстрації інформації НАН України
88000, Ужгород, Замкові сходи, 4а*

Сполуки Cd₂As₃Br(I) утворюються на розрізах CdAs₂ - CdBr₂ (CdI₂) по синтетичному процесу, тому вирощування монокристалів сполук проводили із газової фази [1, 2]. Авторами [3] було показано, що Cd₂As₃Br кристалізується в просторовій групі C2/c, а структура меркуро арсенідоброміда (Hg₂As₃Br) виявилась аналогічною, хоча сполука показує металічну провідність від 80 К до кімнатної температури.

Температурну залежність насиченого тиску монокристалічних зразків Cd₂As₃Br (I) досліджували статичним методом із використанням кварцового нуль-манометра з пласкою мембраною. Чутливість манометра знаходилась в межах +/- 0,5 гПа.

Як видно з рис. 1а, б залежності lgP – 1/T для сполук Cd₂As₃Br (I) мають складний характер, внаслідок часткового розкладу монокристалічних зразків речовин в робочій частині манометра з підвищенням температури. Це підтверджується також дослідженням мас-спектрів сполук.

Дослідження кривих ефективності іонізації і незмінність відношень температурних

залежностей іонних струмів молекулярних і уламкових іонів показує на те, що основними складовими парової фази над кристалами Cd₂As₃Br (I) являються молекули Br₂ (I₂), CdBr₂ (CdI₂), As₄, As₂ і атоми Cd. Зростання температури випарника при дослідженні Cd₂As₃I від 773 до 823 К не привело до суттєвих змін в мас-спектрі – якісний склад парової фази залишається незмінним, зростає тільки концентрація відповідних молекулярних іонів.

На залежностях парціального тиску від оберненої температури знайдені тангенси кута нахилу, по якому визначені теплоти випаровування компонентів парової фази:

$$\Delta H = R \operatorname{tg} \alpha \cdot 10^3, \text{ де } R = 8.31431 \text{ кДж/моль} \cdot \text{град}$$

Для Cd, I₂, CdI₂ та As₄ теплоти випаровування відповідно дорівнюють 303,42; 36,57; 274,34 та 64,81 кДж/моль. Мас-спектри сполук представлені в табл.1.

Таблиця 1. Мас-спектри парів сполук Cd₂As₃I та Cd₂As₃Br при 773 та 873 К відповідно

Cd ₂ As ₃ I			Cd ₂ As ₃ Br		
Іони	Відносна інтенсивність	Молекулярний попередник	Іони	Відносна інтенсивність	Молекулярний попередник
I ₂ ⁺	100	I ₂	Br ₂ ⁺	100	Br ₂
I ⁺	23.3	I ₂	Br ⁺	18.2	Br ₂
CdI ₂ ⁺	37.3	CdI ₂	Cd Br ₂ ⁺	43.1	Cd Br ₂
As ₄ ⁺	82.3	As ₄	As ₄ ⁺	78.6	As ₄
As ₂ ⁺	63.4	As ₂	As ₂ ⁺	74.3	As ₂
Cd ⁺	17.3	Cd	Cd ⁺	28.4	Cd

Суттєвою відмінністю випаровування Cd₂As₃Br від Cd₂As₃I є зростання температури початку випаровування всіх складових парової фази на 50 К. Тільки при 823К в мас-спектрі

поряд з іонами Br₂⁺ та Br⁺ з'являються іони Cd Br₂⁺, As₄⁺, As₂⁺ і Cd⁺. На основі встановленого якісного складу парової фази і залежності його від температури

можна стверджувати, що $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$ від 673 К, а $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{Br}$ від 723 К інконгруентно дисоціюють.

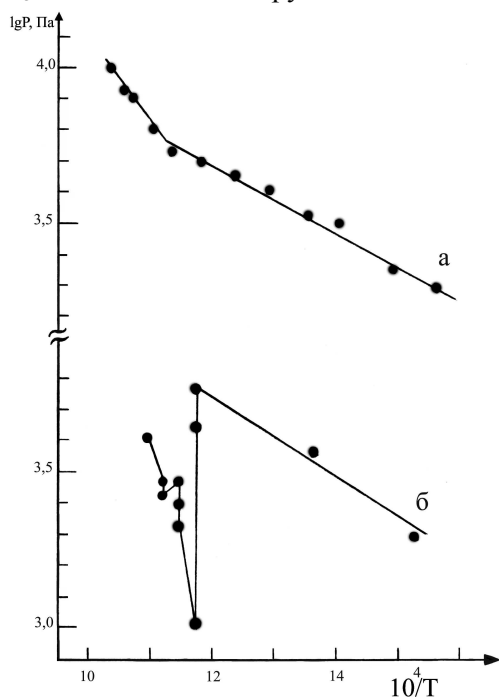


Рис. 1. Температурна залежність насиченого тиску для $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{Br}$ (а) та $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$ (б)

Розрахунок зміщення складу монокристалічних зразків при нагріванні з врахування мас-спектрометричних даних показав, що склад конденсованих фаз відхиляється в напрямі концентраційних трикутників $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{Br}$ (I) – Cd_3As_2 – CdBr_2 (I₂) поблизу розрізів $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{Br}$ (I) – Cd_3As_2 . Тому при інтепритації результатів необхідно враховувати властивості бінарних сполук – Cd_3As_2 , CdAs_2 , CdBr_2 , CdBr_2 (I₂).

Дослідженню фізичних та термодинамічних властивостей арсенідів кадмію присвячена значна кількість робіт, частину з яких ми виділяємо [4-8]. Область гомогенності CdAs_2 та Cd_3As_2 є односторонніми та зміщені від стехіометричних складів в сторону Cd [9, 10].

Для пояснення залежностей $\lg P - 1/T$ для $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{Br}$ (I), крім використання літературних даних, додатково були дослідженні $P - T$ залежності для CdBr_2 та Cd_3As_2 (рис. 2а, б). Із рис. 1а, б видно, що залежність для $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$ має складніший характер, ніж для $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{Br}$, наявністю зламів при 800, 855, 880 та 890 К. Їх пояснення знаходимо із даних про поліморфізм Cd_3As_2 [11-13] та результатів температурної залежності насиченого тиску для Cd_3As_2 та

CdBr_2 . На залежності $\lg P - 1/T$ для Cd_3As_2 (рис. 2б) спостерігаються різкі злами при 851, 871 та 890 К. Злам при 887 К спостерігається також на залежності $\lg P - 1/T$ для CdBr_2 (рис. 2а).

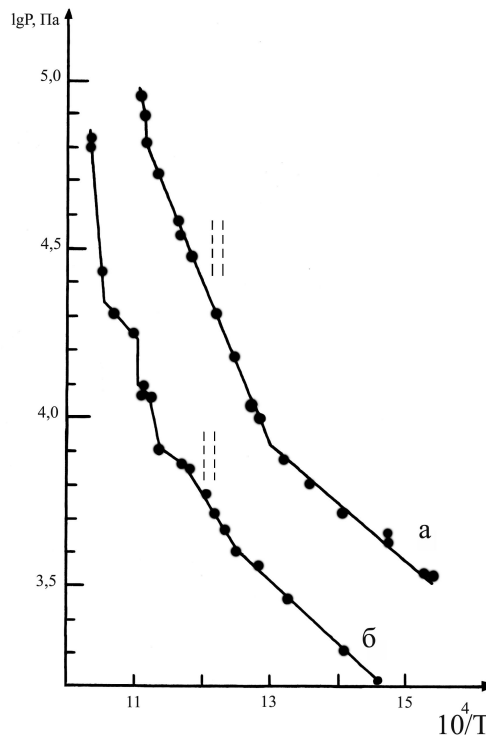


Рис. 2. Температурна залежність насиченого тиску для CdBr_2 та Cd_3As_2

Автори робіт [11-13] виявили поліморфні перетворення Cd_3As_2 при 503, 738, 851, 868 та 888 К, інтервали між якими існують фази α , α' , α'' і β . Порівняння температур зламів поліморфних перетворень Cd_3As_2 з температурами зламів для $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$ в інтервалі 800-910 К показує на їхню хорошу кореляцію. Причому, якщо на залежності $\lg P - 1/T$ (Cd_3As_2 , рис. 2б) при температурах поліморфізму спостерігаємо значні стрибки тиску, то на аналогічній залежності для $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$ (рис. 1б) їм відповідають просто злами, внаслідок незначної кількості Cd_3As_2 , що утворюється при зміщенні складу речовини за межі області гомогенності, починаючи з температури 800 К. Стрибок тиску на залежності $\lg P - 1/T$ (рис. 2б) при 900 К та злам при 948 К відповідальні за поліморфізм та плавлення по синтетичному процесу $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$, що

непогано узгоджується з Т – Х діаграмою CdAs₂ – CdI₂ [2].

Для сполуки Cd₂As₃Br, як видно з рис. 1а, залежність $\lg P - 1/T$ характеризується одним зломом при 772 К та стрибком тиску при 897 К, який узгоджується з Т – Х діаграмою системи [13] і відповідає поліморфізму Cd₂As₃Br. Аналіз зміни насиченого тиску досліджуваних речовин від температури (рис. 1 а, б та рис. 2 а, б) показує, що зміна кількості фаз або їхнього агрегатного стану приводить до появи зламу, а поліморфізм речовини викликає стрибок тиску.

Таким чином, при аналогічних умовах дослідження температурної залежності насиченого тиску парів потрібних фаз для

кадмій арсенідоброміда проходить незначне зміщення складу по розрізу в сторону CdBr₂; для кадмій арсенідойодида характерне зміщення складу в концентраційному трикутнику CdI₂ - Cd₂As₃I - Cd₃As₂. Дані одержані з тензіметричних досліджень сполук дозволяють стверджувати, що незважаючи на невеликі області гомогенності потрібних сполук, все ж вона більша у Cd₂As₃Br.

Для лінійних ділянок залежності методом найменших квадратів розраховані коефіцієнти А і В рівняння $\lg P_{(Па)} = - A/T + B$ (табл.2).

Таблиця 2. Коефіцієнти А і В рівняння $\lg P_{(Па)} = - A/T + B$

Сполука	Інтервал, К	А	В
Cd ₂ As ₃ Br	649-758	1186±35	5.400±0.018
Cd ₂ As ₃ Br	778-883	4600±125	9.910±0.010
Cd ₂ As ₃ I	685-799	1890±57	5.974±0.017
Cd ₂ As ₃ I	805-855	4299±29	8.949±0.016

На всьому температурному інтервалі досліджень при однакових температурах насичений тиск для кадмій арсенідоброміда вищий за насичений тиск для кадмій арсенідойодида. Ця різниця зростає із збільшенням температури і коливається в межах від 4700 до 51900 Па. Попередньо монокристали кадмій арсенідоброміда та кадмій арсенідойодида розмірами до 3 мм вирощували з газової фази без транспортера. Враховуючи інконгруентний характер випаровування сполук (по даним мас-спектрів), першочергове значення для одержання якісних кристалів має температура зони випаровування та зони

конденсації. Градієнт температури зменшували на стільки, щоб швидкість масопереносу не перевищувала лімітуючого процесу росту кристалів. Досліджені Р-Т діаграми потрібних сполук дозволили вибрати умови вирощування монокристалів близькі до оптимальних, позначені на рис.1а,б штрихпунктирною лінією. Температури 818 та 822 К та тиски 20100 та 5300 Па для Cd₂As₃Br та Cd₂As₃I відповідно, при яких проходить вирощування монокристалів знаходяться в диваріантній області Р – Т – Х діаграм (табл.3).

Таблиця 3. Умови та результати вирощування монокристалів Cd₂As₃Br (I)

Сполука	Температура зони випаровування, К	Температура зони конденсації, К	Тривалість процесу, год.	Характеристика кристалів та їхні розміри, мм ³
Cd ₂ As ₃ Br	843	813	100-150	Багато дрібних кристаликів 1·1·1
	823	813	90-150	Добре огранені кристали 8·10·15
	837	830	90-180	Дрібні та середні кристали 3·4·4
Cd ₂ As ₃ I	797	784	180-240	Багато дрібних кристаликів менше 1·1·1
	819	810	160-210	Зростки і дрібні кристали 2·3·2
	827	816	480-530	Добре огранені кристали 6·7·10

Література

1. Олексеюк И.Д., Гасинец С.М., Гам Н.С. и др. Характер взаимодействия компонентов системы $CdAs_2-CdBr_2$ // ЖНХ. – 1985. – Т. 30, № 9. – С. 2362-2367.
2. Олексеюк И.Д., Гам Н.С., Ворошилов Ю.В., Герасименко В.С. Система $CdAs_2-CdI_2$ // ЖНХ. – 1979. – Т. 24, № 1. – С. 188-191.
3. Shevelkov A.V., Dikarev E.V., Popovkin B.A. A novel metallic halide, Hg_2As_3Br : synthesis and crystal structure of Cd_2As_3Br // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – V. 113, Issue 1. – P. 116-119.
4. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы A_2B_3V . – М.: Наука, 1978. – 254 с.
5. Морозова В.А., Семененя Т.В., Маренкин С.Ф., Кошелев О.Г., Раухман А.М., Лосева С.М. Оптические переходы в структурно совершенных нелетрованных монокристаллах $CdAs_2$ на краю собственного поглощения и в примесной области // РАН Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 1. – С. 17-23.
6. Landl S., Desgreniers S., Carlone C., Aubin M.J. The raman spectrum of Cd_3As_2 // Journal of Raman Spectroscopy. – 2005. – V. 15, Issue 2. – P. 137-138.
7. Marenkin S.F., Morozova V.A., Koshelev O.G., Biskupski G. Lattice defects in undoped $CdAs_2$ monocrystals // Phys. stat. sol. (b). – 1999. – V. 210, Issue 2. – P. 569-573.
8. Нипан Г.Д., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. Р-Т-Х диаграмма системы $Cd-As$ // ЖНХ. – 1982. – Т. 27, № 7. – С. 1788-1791.
9. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Зельвенский М.Я. Тензометрическое сканирование отклонения от стеклотметрии в $CdAs_2$ // ЖФХ. – 1989. – Т. LXIII, № 46. – С. 1042-1047.
10. Изотопов А.Д., Сангин В.П. Возможный механизм полиморфного превращения $\alpha' \rightarrow \alpha''$ – Cd_3As_2 // АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18, № 4. – С. 680-681.
11. Weglowski S., Lukaszewicz K. Physic transition of Cd_3As_2 and Zn_3As_2 // Crystallography. – 1968. – V. 16, № 4. – P. 177-182.
12. Trzebiatowski W., Krolicki F., Zdanowicz W. Dilatometric studies in the semiconducting system $Cd_3As_2-Zn_3As_2$ // Bull. Acad. polon. Sci. Ser. sci. chim. – 1968. – V. 16, № 7. – P. 343-346.
13. Лазарев В.Б., Лужная Н.П., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я., Чистов С.Ф. Взаимодействие кадмия с мышьяком в области существования соединения Cd_3As_2 // ЖНХ. – 1972. – Т. XVII, вып. 11. – С. 3082-3085.

TENSIMETRIC INVESTIGATIONS OF THE Cd_2As_3Br AND Cd_2As_3I COMPOUNDS

Hasynets S.M., Rigan M.Yu., Shpyrko G.M.

The temperature dependence of saturated pressure of Cadmium Arsenidobromide and Cadmium Arsenidoiodide has been investigated. Due to shifting of the composition from the homogeneity region, $\lg P - 1/T$ in the temperature interval of 649-967 K for $Cd_2As_3Br(I)$ are observed both as fractures and as pressure jump on the dependences. Mass-spectra of ternary phases demonstrate incongruent character of the compounds evaporation. On the basis of tensimetric investigations, the optimal single crystal growing conditions of the compounds are determined.