М. Сайдуллаева., З.Н. Ёдалиева., А.С.Насриддинов

МАСС–СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ АРСЕНИДА И ВИСМУТИДА МАГНИЯ

ТТУ имени акад. М. С. Осими

Арсенид и висмутид магния относятся к полупроводниковым соединениям A^2B^5 (1).

Синтез Mg_3As_2 был осуществлён нагреванием до 1020К стехиометрических количеств исходных веществ в плотно закрытых стеклоуглеродных тиглях, помещенных в вакуумированные (10^{-4}Па) кварцевые ампулы. Из-за малого коэффициента диффузии мышьяка в магний, процесс синтеза проходил не до конца. Поэтому проводили дополнительный отжиг при 970К в течение 200 часов. Вещество представляло собой коричного–красный порошок, который по данным РФА (рентгенофазовый анализ) представлял собой однофазный Mg_3As_2.

Масс спектры в температурном интервале 900 – 1100 К показали, что насыщенный пар над Mg_3As_2 состоит в основном из атомов магния молекулы As_2, а также незначительных количеств молекул AS_4. Парциальные давления P_{Mg}, P_{As2}, над Mg_3As_2 рассчитывали по формулам:

P_{Mg} =k· $I_{Mg} + T$; P_{As2} =k· $I_{AS2} + T$;

где k-коэффициент чувствительности, который находили при калибровке прибора по *Aq и KCl*.

Уравнения температурной зависимости давления пара компонентов над Mg_3As_2 в интервале 900-1120 имели вид:

$$\text{lq}P_{Mq}(\text{атм}) = -\frac{13660 \pm 300}{\text{T}} + 8{,}09 \pm 0{,}15$$

$$\text{lq}P_{AS_2}(\text{атм}) = -\frac{13660 \pm 300}{\text{T}} + 7.62 \pm 0{,}13$$

Давление P_{Mg} в три раза больше давления P_{As2}, что свидетельствовало о конгруэнтном характере сублимации арсенида магния по схеме

$$Mg_3As_{2\,(\text{кристалл})} = 3\,Mg_{(\text{газ})} + As_2 \qquad (1)$$

Дополнительным доказательством конгруэнтной сублимации Mg_3As_2, послужило равенство теплот сублимации ($\Delta H_{суб}$) атомов магния и молекул As_2, рассчитанных из температурных зависимостей $I_{Mg} + I_{As2}$ соответственно равным.

62,3±0,8; 63,6±1,3ккал/моль

Константа равновесия диссоциации реакции (1) была рассчитана по уравнению

$$K_P I = I_{Mg}^3 + I_{As2} + T^4$$

По температурным зависимостях K_P (десяти экспериментов) методом наименьших квадратов найдена величина теплоты реакции диссоциации.

$$\Delta H_{(\text{дисс.})} = -251{,}9 \pm 1{,}7 \text{ ккал/моль}$$

и определена стандартная теплоты образования арсенида магния $\Delta H_{(\text{обр.Mg3As2})} = -101{,}5 \pm 1{,}7\text{ккал/моль}$.

В масс спектрах насыщенного пара наблюдали ионы Bi^+ и Bi_2^+ и реакции диссоциации Mg_3Bi_2 можно представить

$$Mg_3Bi_2(\text{кр}) = 3Mg(\text{газ}) + 2Bi(\text{газ}) \qquad (2)$$

$$Mg_3Bi_2(\text{кр}) = 3Mg(\text{газ}) + Bi(\text{газ}) \qquad (3)$$

Константы равновесия $K_p(2), K_p(3)$ реакций диссоциации (2) и (3) рассчитывали по формулам:

$$\text{Кр}(2) = I_{Mq}^3 + I_{Bi} + T^5$$

$$\text{Кр}(2) = I_{Mq}^3 + I_{Bi} + T^4$$

Теплота реакции диссоциации (2) и (3) и соответственно равны -254,9 $\pm$2,1; 185,1 $\pm$1,7 ккал/моль.

По величинам теплот диссоциации реакции (2), и (3) и значениям теплот образования газообразных Mg, Bi и Bi_2 определена стандартная теплота образования Mg_3As_2 равная соответственно

-31,2$\pm$2,1 (по реакции 2)

-31,2$\pm$1,7 (по реакции 3)

Используя данные масс-спектрометрического исследования состава пара, были выращены монокристаллы Mg_3As_2 пересублимации. Процессы выращивания проводили в плотно закрытых графитовых (трубах), помещённых в вакуумирование до 10^{-4}Па кварцевые ампулы.

Оптимальными условиями роста кристалла были температура зоны испарения 1143К и зона конденсации -1103К. Монокристаллы Mg_3As_2 имели вид игл светло - коричневого цвета длиной $2 \div 3$мм.

Из масс спектра и табл. 1 видно, что кроме молекул As_2 при температурах эксперимента в насыщенном паре присутствует незначительное количество молекул As_4, то есть процесс диссоциации частично идет с образованием молекул As_4, который можно представить в виде уравнения.

$$Mg_3As_{2\text{кр}} = 3Mg_{\text{газ}} + \frac{1}{4}As_{4\text{газ}} \qquad (4)$$

Для определения термодинамических характеристик твердого арсенида магния (теплоты образования, теплоты диссоциации, температурной зависимости давления компонентов насыщенного пара) снимали зависимость интенсивностей ионных токов I_{Mg^+}, $I_{As_2^+}$,

$I_{As_4^+}$, от температуры. Эти зависимости показаны на рисунке 1

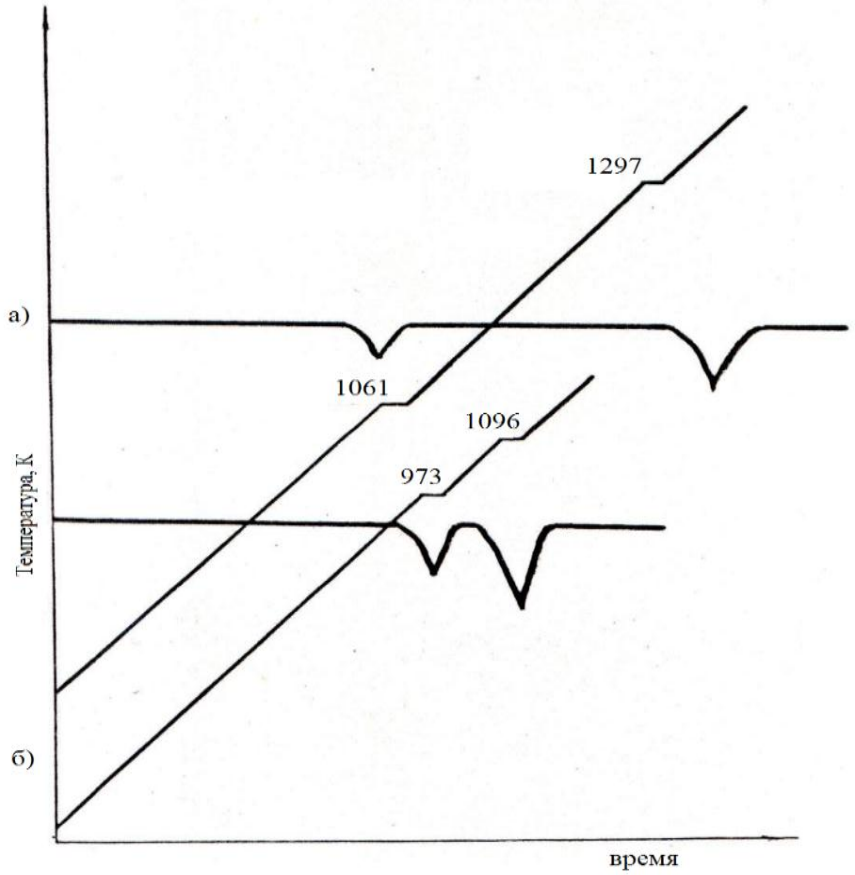

Рисунок 1.Термограммы нагревания: а) Mg_3As_2 б) Mg_3Bi2

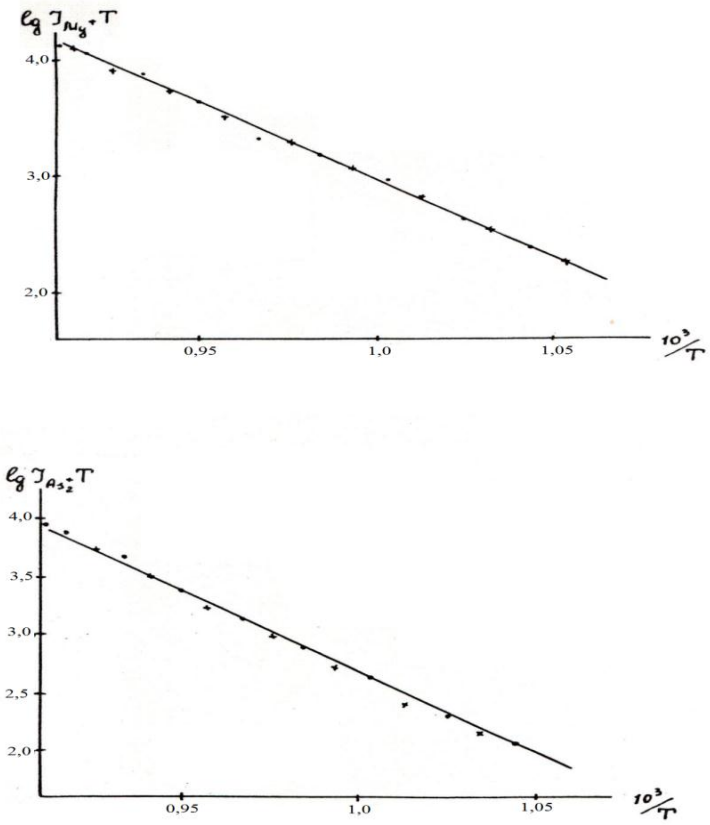

Рис.1. Температурные зависимости интенсивностей ионных токов.
а) Mq^{+}, б)As_2

Состав пара над конгруэнтно сублимирующийся соединением не должен завысить от температуры, поэтому в соответствии с реакцией, доказательством конгруэнтной сублимации Mg_3As_2 может служить равенство теплоты сублимации атомов магния и молекул As_2

Таблица **1**.

Масс **−спектр насыщенного пара над соединением Mg_3As_2**

U,мВ	*T,K*	$I^{*}_{Mq}+$	I_{As+}	$I_{As_2^+}$	$I_{As_3^+}$	$I_{As_4^+}$
6,0	*950*	*100*	*20*	*93*	*1*	*5*

ЛИТЕРАТУРА

1. Кариева Р.А. Исследование теплофизических свойств тройной системы Cd-Sb-Ni. Материалы восьмой международной теплофизических школы, посвященной 60-летию акад. ИАРТ член корр. МИА акад. МАХ Сафарова М.М . 8-13 октябрь Душанбе 2012 стр. 235-238
2. Сафаров М.М., Мухиддинов Х. Теплопроводность полупровод- никовых систем **CdSb-NiSb$_2$** в зависимости от температуры. Материалы научно-практической конференции «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведениях» Душанбе-2009, стр.35-37
3. Сайдуллаева М. Кандидатский диссертации ИОНХ имена Курнакова М.С. Москва 1983г.