

## СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ БЕЗ МАССОПЕРЕНОСА В ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2004 И.Д. Зарцын \*, А.В. Наумов \*, Е.Г. Гончаров \*, В.П. Зломанов \*\*

\* Воронежский государственный университет

\*\* Московский государственный университет

Поступила в редакцию 07.10.07

Рассмотрено стационарное состояние в неизотермической системе, включающей твердые тела и газовую фазу. Твердые тела при выбранных условиях нелетучи, но один из компонентов твердых фаз может переходить в газовую фазу за счет химической реакции. С привлечением методов термодинамики необратимых процессов проанализирована эволюция системы к стационарному состоянию и условия существования стационарного состояния без переноса при заданном распределении температуры. Показано, что на основе полученных результатов и данных, относящихся к равновесию твердого тела и газообразной фазы в изотермических условиях можно предсказать состав твердого тела как функцию его положения в температурном поле. Отмечено, что данная функциональная зависимость может быть представлена в виде диаграммы состояний неравновесной системы и использована для получения твердого тела заданного состава. Теоретические выводы подтверждены экспериментальными результатами в системе, содержащей селенида галлия в твердой фазе и иодиды галлия в газовой фазе.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что химические транспортные реакции (ХТР) широко применяются для синтеза совершенных кристаллов, получение которых другими способами невозможно или затруднено. В ряде работ метод ХТР использовался для управления составом неорганических соединений [1–13], однако на состав растущих из газовой фазы кристаллов влияют многие факторы: природа транспортного агента, температуры источника и продукта, распределение температур в реакторе, состав исходного образца, форма реактора, наличие микропримесей в паре и материале реактора. Все это делает прогноз и реализацию ХТР-регулирования состава крайне сложной задачей.

Вместе с тем, метод ХТР возможно реализовать для направленного изменения состава исходного образца, а не растущих из паровой фазы кристаллов, как при традиционном подходе. При этом требуется, чтобы перекристаллизация образца вообще не происходила или была минимальной. В этом случае можно говорить о *неразрушающем транспорте* (НТ). Неразрушающий транспорт может быть осо-

бенно полезным в случаях, когда материал с требуемой структурой синтезируется сравнительно легко, но прецизионное регулирование его состава затруднено (например, из-за низкой летучести).

Метод НТ основан на обратимом селективном взаимодействии компонента  $A$  малолетучего образца (соединения  $A_xB_y$ ) с транспортным агентом  $A_rC_q$  ( $r \geq 0, q \geq 1$ ), существующим в паровой фазе:

$$h A^g + m A_r C_q' = q A_n C_m' \quad (1)$$

где символы  $''''$  и  $''''$  относятся, соответственно, конденсированному телу и к пару;  $r, q, n, h$  – стехиометрические индексы и коэффициенты, причем  $h = nq - mr$ .

Неразрушающее регулирование состава при помощи селективных ХТР осуществляется в закрытой системе. Образец  $A_xB_y$ , состав которого надо регулировать, помещается в один конец ампулы, а источник или геттер переносимого компонента ( $A$ ) – в другой [14]. В систему также вводится навеска летучего вещества  $A_rC_q$  (соединение компонента  $A$  со вспомогательным компонентом  $C$ ). Количество этого вещества подбирается так, чтобы при температурах эксперимента система была заполнена насыщенным паром ( $A_rC_q + A_nC_m$ ) с давлением  $10^3$  –

$10^5$  Па. Таким образом, НТ можно рассматривать как отжиг образца в атмосфере, содержащей транспортирующий компонент  $C$  или определенные его формы ( $A_r C_q, A_n C_m$ ), в присутствии источника/геттера переносимого компонента  $A$  [14–17].

Применение метода НТ возможно при выполнении условий:

1. Соизмеримости количеств молекулярных форм  $A_r C_q$  и  $A_n C_m$  в паре в равновесии (1).
2. Отсутствия в условиях эксперимента бинарных или тройных соединений между транспортным компонентом  $C$  и вторым (нетранспортируемым) компонентом образца и источника/геттера (условие индифферентности третьего компонента по отношению ко второму);
3. Практически полной нерастворимости компонента  $C$  в соединении  $A_x B_y$ ;
4. Сохранения нелетучести образца  $A_x B_y$  и источника/геттера в условиях эксперимента.

Основными модельными объектами в работе являются халькогениды элементов подгруппы галлия.

### УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ МАЛОЛЕТУЧИХ СЕЛЕНИДОВ ГАЛЛИЯ

В работе [14] нами уже была показана возможность применения йодидного транспорта для управления составом малолетучих селенидов галлия в диапазоне температур  $800 \leq T \leq 1000$  К и давлений  $3 \cdot 10^4 \leq p \leq 3 \cdot 10^5$  Па, то есть в условиях, в которых конденсированные тройные соединения (например, GaSeI [18]) не существуют [19]. Управляемыми образцами были кристаллы селенидов галлия ( $GaSe, Ga_2Se_3$ ); в качестве источника галлия использовался чистый металлический галлий, а в качестве транспортного агента – трийодид галлия  $GaI_3$ . В этом случае химический транспорт основан на селективной и обратимой реакции



Установлено [14], что перенос продолжается до установления стационарного состояния, в котором поток вещества  $J_{Ga} = 0$ , причем и образец и геттер находятся в термодинамическом равновесии с паром. Экспериментально было также показано, что стационарному (в указанном смысле) состоянию отвечает соотношение  $\kappa_p(T_1, x_1) = \kappa_p(T_2, x_2)$ , где  $\kappa_p$  – величина, обычно (и как показывается ниже – неудачно) называемая константой гетерогенного равновесия и записываемая для равновесия (1') как

$$\kappa_p = \frac{p_{Gal}^3}{p_{Gal3}}; \quad (2)$$

$T_2, T_1$  – температуры образца и источника/геттера и  $x_2, x_1$  – соответствующие составы. Удобство использования величины  $\kappa_p$  состоит в том, что она напрямую связана с химическим потенциалом компонента конденсированной фазы, находящейся в равновесии с паром (уравнение (1')):

Поскольку химический потенциал компонента смеси идеальных газов представим в виде

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_p, \quad (3)$$

необходимое условие равновесия (1')

( $2\mu''_{Ga} = \mu'_{Gal_2} - 3\mu'_{Gal}$ ) дает:

$$RT \ln \kappa_p(p, T, x) = 2\mu''_{Ga}(p, T, x) - F(T)^1, \quad (4)$$

где в (3) и (4)  $\mu_i^\circ$  – химический потенциал, соответствующий чистому компоненту  $i$  при стандартном давлении;  $p_i$  – парциальное давление в единицах стандартного; а член  $F(T)$

$$F(T)' = 3\mu'_{Gal}^\circ - \mu'_{Gal_3}^\circ \quad (5)$$

зависит только от температуры.

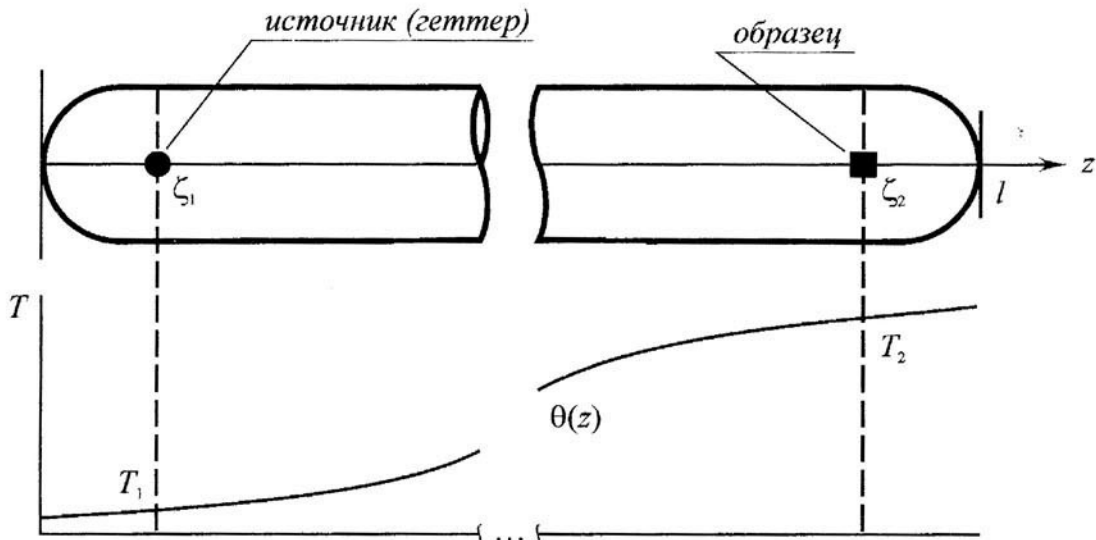
Выполнение эмпирического закона  $\kappa_p(T_1, x_1) = \kappa_p(T_2, x_2)$  с высокой точностью позволяет решать обратную задачу – отыскивать составы образца и геттера, сосуществующих в неизотермической системе при заданных  $T_1$  и  $T_2$ , что и приводит к возможности прецизионного управления составом селенидов галлия путем НТ.

Вместе с тем, в предшествующих работах не было дано достаточного теоретического обоснования метода НТ. В этой связи целью настоящей работы явилось определение условий существования стационарного состояния в неизотермической системе при наличии ХТР.

### СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ В ТРАНСПОРТНОЙ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Рассматриваемая система содержит газовую фазу с заданным (посредством внешнего источника тепла) непрерывным температурным полем и твердые тела, помещенные на участки с разной температурой (рис. 1). Твердые тела в контакте с

<sup>1</sup> Таким образом, величина  $\kappa_p$  является функцией не только температуры, но также давления и состава и, следовательно, не может называться константой равновесия. Согласно экспериментальным данным по разным различным системам, влияние давления  $p$  на химические потенциалы компонентов твердых тел, а значит – и на величину  $\kappa_p$  – обычно, пренебрежимо мало. В дальнейшем будем ограничиваться записями  $\mu_{Ga}(T_2; x_{Ga})$  и  $\kappa_p(T_2; x_{Ga})$  в которых переменная  $p$  опускается.



**Рис. 1.** Принципиальная схема эксперимента по регулированию состава бинарного образца  $A_xB_y$  при помощи неразрушающего химического транспорта и соответствующий температурный профиль.

газовой фазой при наличии гетерогенных химических реакций обычно рассматриваются как разрывные, гетерогенные системы. Газовая фаза с заданным температурным полем – классический пример непрерывной системы [22]. Однако в изучаемой системе перенос вещества в газовой фазе связан с *гетерогенными* химическими реакциями. Связь между количествами веществ в различных частях системы реализуется за счет уравнений материального баланса по веществам, участвующим, как в массопереносе, так и в химических реакциях. Поэтому в неравновесном стационарном состоянии одни и те же параметры системы (распределение температуры вдоль ампулы) определяют и величины парциальных давлений компонентов в газовой фазе, и условия частичного равновесия в гетерогенных химических реакциях, а тем самым и составы твердых тел. Отсюда при описании стационарного состояния необходимо использовать единый формализм, охватывающий процессы в газовой фазе и гетерогенные химические реакции. В качестве приближения примем, что размеры твердого тела малы по сравнению с элементарным объемом, в пределах которого реализуется локальное равновесие. В пределах элементарного объема интенсивные параметры имеют постоянные значения, и локальная энтропия  $S$  является той же функцией локальных макроскопических переменных, что и для равновесной системы [21]. Элементарный объем должен быть мал по сравнению с

размерами всей системы. Величина элементарного объема определяется градиентом температуры. В изучаемой системе изменение температуры по длине в зонах расположения образца и источника/геттера было пренебрежимо малым в пределах линейных размеров конденсированных тел ( $\sim 1$  см). Длина всей системы была гораздо больше размеров образца (менялась в различных экспериментах от 10 до 40 см). Поэтому, в качестве первого приближения можно принять, что твердое тело заключено внутри элементарного объема с постоянными значениями интенсивных параметров состояния. Кроме того, с учетом горизонтального расположения системы (ампулы) и достаточно малого диаметра ампулы (1.5–2.0 см) в дальнейшем рассматривании пренебрегали *конвекцией*, а с учетом умеренных величин температурного градиента ( $\sim 10^1$  К/см) – и *термодиффузией*.

При таком подходе производство энтропии в элементарном объеме обусловленное гетерогенной химической реакцией, определяется формулой [22]

$$\dot{S} = \frac{1}{T} A v,$$

где  $A = -\sum_i v_i \mu_i$  – химическое сродство;  $v = \dot{n}_i / v_i$  – скорость реакции (размерность моль $\cdot$ с $^{-1}$ );  $i$  принимает значения Ga, GaI, GaI $_3$ . Умножив производство энтропии в химической реакции внутри элементарного объема на  $\delta(\zeta - z)$ , где  $\zeta$  – координата, указывающая положение твердого тела, получим производство энтропии, отнесенное к единице

объема в случае трехмерной системы (в нашем случае – к единице длины из-за наличия одномерного температурного поля).

$$\dot{s}_1 = \frac{1}{T} Av \delta(\zeta_1 - z) \text{ и } \dot{s}_2 = \frac{1}{T} Av \delta(\zeta_2 - z), \quad (6)$$

где  $\delta(\zeta_\gamma - z)$ ,  $\gamma = 1, 2$  – “смещенная” функция Дирака;  $s(z) = \lim_{V \rightarrow P(z)} \frac{S(V)}{V}$  – плотность энтропии в точке  $P(z)$ . Отметим, что  $\delta$ -функция Дирака имеет размерность объема в степени  $-1$ , когда  $\zeta$  включает набор трех пространственных координат. Когда же  $\zeta$ -координата для одномерного температурного поля, то величина  $\delta(\zeta - z)$  имеет размерность  $l^{-1}$ , где  $l$  – единица длины.

При описании необратимых процессов часто используют диссипативную функцию  $\phi = T\dot{s}$ , имеющую размерность мощности. Однако, в рассматриваемом случае переход от выражения локального производства энтропии к выражению для локальной диссипативной функции затруднителен, поскольку  $T$  в выражении (6) является функцией пространственной координаты. Поэтому, следуя [21], дальнейший анализ проведем, основываясь на соотношении для локального производства энтропии.

Парциальные давления насыщенных паров галлия (равно как и селена и их соединения  $Ga_2Se$ ) над твердыми селенидами галлия на много порядков меньше давления иодидов галлия, поэтому содержанием форм  $Ga$ ,  $Ga_2Se$ ,  $Se_i$  в паре пренебрегали. Тогда газовая фаза является двухкомпонентной ( $Gal$ ,  $Gal_3$ ). Поскольку во всей системе, по предположению, устанавливается механическое равновесие ( $\nabla p = 0$ ), необратимыми процессами в подсистеме 3 (паровая фаза в градиенте температур) являются диффузия и теплоперенос. В этом случае выражение для локального производства энтропии имеет вид [22]:

$$\dot{s}_3 = \mathbf{J}_U \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_k \mathbf{J}_k \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right),$$

где  $\mathbf{J}_U$  – поток энергии;  $\mathbf{J}_k$  – диффузионные потоки. Последнее уравнение легко преобразовать к виду

$$\dot{s}_3 = (\mathbf{J}_U - \sum_k \mathbf{J}_k \mu_k) \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_k \mathbf{J}_k \nabla \mu_k, \quad (7)$$

однако, термодинамические движущие силы, определяющие перенос энергии и вещества, здесь не разделены. Учитывая, что химический потенциал – есть функция  $\mu_k(T, p_k)$ , запишем:

$$\nabla \mu_k = \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \cdot \nabla T + (\nabla \mu_k)_T,$$

где  $(\nabla \mu_k)_T$  – градиент потенциала, обусловленный только изменением состава паровой фазы. Тогда требуемое разделение обобщенных сил можно осуществить, используя “приведенный тепловой поток” [21]

$$\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_U - \sum_k \mathbf{J}_k H_k$$

где  $H_k$  – парциальная молярная энтальпия. Уравнение (7) приобретает вид:

$$\dot{s}_3 = \mathbf{J}_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_k \mathbf{J}_k (\nabla \mu_k)_T. \quad (8)$$

В уравнении (8) окончательно перейдем к независимым скалярным полям, используя уравнение Гиббса–Дюгема

$$C_{Gal} (\nabla \mu_{Gal})_T + C_{Gal_3} (\nabla \mu_{Gal_3})_T = 0,$$

где  $C_i$  – плотность вещества (локальная концентрация), и условие отсутствия объемного потока при  $\nabla p = 0$ :

$$\mathbf{J}_{Gal} V_{Gal} + \mathbf{J}_{Gal_3} V_{Gal_3} = 0,$$

где  $V_k$  – парциальный молярный объем. Ясно, что последнее условие в случае идеальных газов дает:

$\mathbf{J}_{Gal} = -\mathbf{J}_{Gal_3}$ . После необходимых преобразований получим:

$$\dot{s}_3 = \mathbf{J}_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \frac{\mathbf{J}_{Gal}}{(1 - x_{Gal})} (\nabla \mu_{Gal})_T. \quad (9)$$

Объединяя уравнения (6) и (9), для локального производства энтропии в каждой точке транспортной системы  $\dot{s} = \dot{s}_1 + \dot{s}_2 + \dot{s}_3$  запишем:

$$\dot{s} = \mathbf{J}_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \frac{\mathbf{J}_{Gal}}{(1 - x_{Gal})} (\nabla \mu_{Gal})_T + \frac{1}{T} Av \sum_{\gamma=1,2} \delta(\zeta_\gamma - z).$$

Вообще говоря, слагаемых, содержащих  $\delta(\zeta_\gamma - z)$ , может быть более двух, что отвечает существованию нескольких конденсированных образцов. При этом должно выполняться условие изотермичности: температурное поле должно быть однородно в некоторой окрестности точки  $\zeta_\gamma$ .

Общее производство энтропии во всей закрытой транспортной системе

$$\dot{S} = \int_V \dot{s} \, dV$$

выражается уравнением

$$\dot{S} = \int_0^l \left( \mathbf{J}_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \frac{\mathbf{J}_{Gal}}{(1 - x_{Gal})} (\nabla \mu_{Gal})_T \right) dz \cdot \sigma + \sum_\gamma \frac{1}{T_\gamma} A_\gamma v_\gamma \quad (10)$$

(здесь  $\sigma$  – площадь поперечного сечения). Уравнение (10) содержит слагаемые двух типов, различающиеся тензорной размерностью. В одном из них потоки и силы – суть векторные величины, в другом – скаляры. Поскольку система изотропна, эво-

люцию во времени составляющих производства энтропии, имеющих векторную и скалярную природу, необходимо рассматривать отдельно.

Соотношение (10) может быть получено и при более общих допущениях о строении экспериментальной системы. Предположим, что размеры твердого тела относительно велики, но температура вдоль него постоянна (в температурном поле имеется изотермическая полка за счет конструкции нагревательного элемента). Тогда одно твердое тело может быть расположено в нескольких соседних элементарных объемах. Однако, поскольку значения  $A$  и  $T$  для каждого элементарного объема в пределах твердого тела одинаковы, процедура интегрирования по длине твердого тела сводится к суммированию величин  $v$  при общем множителе  $A/T$ . В термодинамике необратимых процессов в общем случае скорость  $v$  является величиной экстенсивной величиной [21]. Поэтому можно заключить, что формула (10) справедлива при условии, что в пределах твердого тела температура постоянна.

Рассмотрим составляющую

$$\dot{S}^x = \sum_{\gamma} \frac{1}{T_{\gamma}} A_{\gamma} v_{\gamma}$$

полного производства, связанную с химической реакцией. При независимых от времени граничных условиях (в нашем случае это значения температуры  $T_1$  и  $T_2$ ) в любой момент времени выполняется [21]  $v_1 dA_1 + v_2 dA_2 \leq 0$ , причем знак равенства относится к стационарному состоянию. Поскольку реакции в точках  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  независимы, условия стационарного состояния могут иметь вид:

$A_1 = \text{const}$ ,  $A_2 = \text{const}$  при произвольных  $v_1$  или  $v_1 = 0$ ,  $v_2 = 0$  при произвольных  $A_1$ .

Граничные условия, наложенные на систему, не связаны с величинами  $A_1$  и  $A_2$ . В закрытой системе протекание реакции (1) может приводить к изменению состава твердых фаз и, как следствие, к изменению величин  $A_1$  и  $A_2$ . Тогда любые отличные от нуля величины  $A_1$  и  $A_2$  не могут в общем случае оставаться постоянными. Исключение составляет ситуация, когда одна из фаз оказывается израсходованной в процессе необратимой реакции. Этот случай является тривиальным, и в дальнейшем не будет рассматриваться. Таким образом, единственным постоянным значением химического сродства в стационарном состоянии является нуль:

$$A_1 = 0, A_2 = 0; v_1 = 0, v_2 = 0. \quad (11)$$

При рассмотрении вклада в производство энтропии, обусловленного векторными величинами,

будем пренебрегать термодиффузионными явлениями в газе. При этом естественно предполагать, что мы находимся в области линейных кинетических соотношений (соотношения между потоками  $\mathbf{J}_k$  и силами  $\mathbf{X}_k$ ):

$$\mathbf{J}_k = L_k \mathbf{X}_k$$

Тогда при заданных значениях температуры  $T_1$ ,  $T_2$  функционал

$$\dot{S}_3 = \int_V \left( \mathbf{J}_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \frac{\mathbf{J}_{\text{Gal}}}{(1 - x_{\text{Gal}})} (\nabla \mu_{\text{Gal}})_T \right) dV$$

примет минимальное значение при условии [21]:  $(\nabla \mu_{\text{Gal}})_T = 0$  (теорема о минимуме производства энтропии). Согласно уравнению Гиббса–Дюгема такое же условие должно реализоваться для триоксида галлия:

$$(\nabla \mu_{\text{Gal}_3})_T = 0.$$

Таким образом, в стационарном состоянии выполняется

$$\nabla p_{\text{Gal}} = 0, \nabla p_{\text{Gal}_3} = 0.$$

Примем, что в системе имеются два твердых тела, которые расположены при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Тогда

$$p_{\text{Gal}}(T_1) = p_{\text{Gal}}(T_2), p_{\text{Gal}_3}(T_1) = p_{\text{Gal}_3}(T_2). \quad (12)$$

Совмещая условия (11), (12) с уравнением (2) для величины  $K_p$ , находим, что к стационарному состоянию транспортной системы составы конденсированных фаз (образца и геттера) эволюционируют таким образом, чтобы выполнялось условие  $\kappa_p(T_1, x_1) = \kappa_p(T_2, x_2)$ .

Состояние, для которого выполняется (13), отвечает минимуму производства энтропии, причем производство энтропии выступает в роли потенциала рассеяния, достигающего минимального значения в стационарном состоянии. Такое стационарное состояние является единственным для каждой  $T_2, T_1$ . При этом изменение  $T_2$  (при фиксированном  $T_1$ ) или  $T_1$  (при фиксированном  $T_2$ ) должно приводить к новым изменениям состава образца (за счет потери или приобретения им части галлия) и к достижению нового отличного от предыдущего стационарного состояния с неизменным во времени составом образца.

Соотношение (13), полученное теперь без привлечения экспериментального материала, позволяет

<sup>2</sup> Вклад в производство энтропии переноса энергии в твердых телах считаем пренебрежимо малым вследствие малого объема этих тел по сравнению с объемом всей системы.

получить информацию о соотношениях химических потенциалов транспортируемого компонента (здесь – галлия) в образце и в источнике/геттере галлия.

С учетом (4) и (5) уравнение (13) может быть переписано в виде

$$\frac{2 \mu_{\text{Ga}}^*(T_2, x_2) + F'(T_2)}{T_2} = \frac{2 \mu_{\text{Ga}}^*(T_1, x_1) + F'(T_1)}{T_1} \quad (14)$$

где в (14) подстрочный символ “2” относится к образцу, символ “1” – к источнику/геттеру галлия, а величины  $F'(T_2)$ ,  $F'(T_1)$  выражаются согласно (5). Выражение (14) получено для конкретной газотранспортной системы. Однако очевидно, что это уравнение можно почти без изменений переносить и на другие газотранспортные системы с единственной стехиометрической связью между конденсированным образцом и источником – геттером транспортируемого компонента.

Из соотношения (14) видно, что составы сосуществующих в стационарном состоянии образца и источника/геттера галлия зависят, помимо температур  $T_2$  и  $T_1$ , еще и от химической природы транспортного агента. Последняя проявляется в (14) в виде слагаемых  $F'(T_2)$  и  $F'(T_1)$ .

### ВОЗМОЖНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ К СТАЦИОНАРНОМУ СОСТОЯНИЮ ГАЗОТРАНСПОРТНОЙ СИСТЕМЫ РАССМАТРИВАЕМОГО ТИПА

Возникает вопрос о том, всегда ли выполнимы на практике полученные соотношения {(13) и (14)}, которые отвечают минимуму производства энтропии. Для ответа на этот вопрос рассмотрим эволюцию транспортной системы “Образец – ПАР – источник/геттер”, в которой при произвольно взятых температурах и составах образца и источника/геттера протекает реакция (1'). Для ответа на этот вопрос рассмотрим эволюцию транспортной системы “Образец – ПАР – источник/геттер”, в которой при произвольно взятых температурах и составах образца и источника/геттера протекает реакция (1'). Исходно  $T_2 \neq T_1$  и  $\kappa_p(T_1, x_1) \neq \kappa_p(T_2, x_2)$ . При выравнивании величин  $\kappa_p(T_1, x_1)$  и  $\kappa_p(T_2, x_2)$  по-видимому, возможны 4 варианта. В каждом из них изменения величин изменения  $\kappa_p(T_1, x_1)$  и  $\kappa_p(T_2, x_2)$  происходят в результате изменения составов ( $x_1$  и  $x_2$ ) конденсированных фаз при заданных температурах  $T_2$  и  $T_1$ .

1. Уменьшение химического потенциала в одной из конденсированных фаз при перераспределении составов между образцом и источником/

геттером приводит – согласно уравнению Гиббса – Дюгема – к увеличению химического потенциала второго компонента этой конденсированной фазы. В результате, этот компонент может заметно переходить в пар (т.е. тело перестает быть малолетучим), либо начинает взаимодействовать с транспортным агентом (нарушается условие селективности взаимодействия пара с конденсированной фазой). В каждом из этих случаев перестают соблюдаться наложенные на систему ограничения 2 и 4 (см. текст в рамочке). Переход в пар обоих компонентов бинарного тела приводит к “классическому” химическому транспорту, когда все вещества пересублимируют к одной температуре, а регулируемый образец полностью разрушается. С учетом изложенных представлений этой ситуации будет отвечать некоторая разность между величинами  $\kappa_p(T_1, x_1)$  и  $\kappa_p(T_2, x_2)$ , которая так и не достигнет нуля, т.е. условия (13) и (14) оказываются невыполнимыми. Например, в процессе эволюции газотранспортной системы

“Образец <sub>системы Ga-Se</sub> – ПАР <sub>йодиды галлия</sub> – Источник/геттер Ga <sub>системы Ga-Se</sub>” при слишком большой разнице между заданными температурами  $T_2$  и  $T_1$  образец сильно обедняется галлием (составы с  $x_{\text{Ga}} < 40$  мол.%). В результате давление паров селена становится высоким, и НТ оказывается невозможным.

2. Соотношение химических потенциалов для транспортируемого компонента в конденсированной фазе и для газообразных соединений таковы, что приводят к очень большим ( $\rightarrow +\infty$ ) или, наоборот, очень малым ( $\rightarrow 0$ ) значениям  $\kappa_p(T_2, x_2')$  или  $\kappa_p(T_1, x_1')$  (см. ур-ия (4), (5); сильное смещение равновесия в какую-либо сторону). В результате, в паровой фазе из двух необходимых молекулярных форм остается одна и из-за отсутствия переносчика транспорт прекращается до выполнения условий (13) и (14). Такая ситуация реализуется, например, в транспортной системе “Образец <sub>In или InS (обогащенный In)</sub> – ПАР <sub>галогениды In</sub> – Источник/геттер In <sub>металл. In</sub>”, в которой в паре в заметных количествах присутствует только галогенид  $\text{InHal}$  ( $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и НТ также невозможен.

3. Величины  $\kappa_p(T_2, x_2) = \frac{h \cdot \mu_1^*(T_2, x_2) + F'(T_2)}{T_2}$  и  $\kappa_p(T_1, x_1) = \frac{h \cdot \mu_1^*(T_1, x_1) + F'(T_1)}{T_1}$  могут отличаться на-

столько сильно, что фазы источника/геттера и образца не придут к стационарному состоянию с нулевым массопереносом, ни при каком варьировании температурами  $T_2$  и  $T_1$  – таком, при котором в системе сохранялся бы пар приемлемой для эксперимента плотности. Такая ситуация реализуется в системе “Образец системы In-S – ПАР галогениды индия – Источник/геттер In металл. In”

где, например, состав фазы  $\text{In}_2\text{S}_3$ , по-видимому, не может быть варьирован в присутствии источника/геттера из металлического индия. В этом случае встает задача о *нетермическом* изменении химического потенциала транспортируемого компонента источника/геттера. Преодолению возникшей в этой системе сложности посвящена работа III настоящего цикла.

4. Наконец, для некоторых систем, – для которых химические потенциалы компонентов в образце и источнике/геттере отличаются не слишком сильно – можно ожидать эволюции системы, когда при взаимном “подстраивании” составов образца и источника/геттера условия (13) и (14) все же достигаются без изменения фазового состава системы. Именно последний случай представляет наибольший интерес. Для облегчения прогноза состава образца удобно зафиксировать состав источника/геттера транспортируемого компонента ( $x_1$ ) и исключить тем самым из рассмотрения одну из переменных. Тогда состав образца ( $x_2$ ) окажется функцией только двух переменных “ $T_2$  и  $T_1$ ;  $x_2$ ” =  $f(T_2, T_1)$  (см. ур-ие 14). Геометрически это можно изобразить в виде трехмерной  $T_2$ - $T_1$ - $x_2$  – диаграммы, представляющей области устойчивости соответствующих фаз. Физический смысл  $T_2$ - $T_1$ - $x_2$  – диаграммы заключается в том, что состав образца определенным образом подстраивается под выбранные температуры  $T_2$  и  $T_1$ . С учетом свойств химического потенциала и принимая во внимание уравнение (14) можно заключить, что в областях существования фаз переменного состава

– каждому нестехиометрическому составу отвечают строго определенные величины  $T_2$  и  $T_1$ ; (принцип соответствия),

– при непрерывном изменении величины  $T_2$  или (и)  $T_1$  нестехиометрический состав образца (при  $T_2$ ) изменяется непрерывно (принцип непрерывности).

В результате, можно отметить значительное сходство рассматриваемой  $T_2$ - $T_1$ - $x_2$  – диаграммы для системы, находящейся в стационарном состоянии без массопереноса и классической фазовой  $P$ - $T$ - $x$  диаграммы.

Вместо  $T_2$ - $T_1$ - $x_2$  – диаграмм часто более удобно пользоваться очень близкими  $\Delta T$ - $T_1$ - $x_2$  или  $T_2$ - $\Delta T$ - $x_2$  – диаграммами, в которых одна из переменных –  $T_2$  или  $T_1$  – заменена *разницей температур*:  $\Delta T = T_2 - T_1$ .

Напомним, что для корректного построения  $T_2$ - $T_1$ - $x_2$  диаграммы или ее проекций, состав источника/геттера ( $x_1$ ) должен оставаться постоянным при эволюции транспортной системы к стационарному состоянию. (Очевидно, что, то же требование относится и к  $\Delta T$ - $T_1$ - $x_2$ , или к  $T_2$ - $\Delta T$ - $x_2$  диаграммам.)

Неизменность величины  $x_1$  может быть достигнута одним из 3-х способов:

– использованием больших количеств источника/геттера (на несколько порядков превосходящих количества образца);

– применением гетерофазной смеси, состоящей из смеси двух соседних бинарных конденсированных фаз;

– использованием чистого компонента, участвующего в реакции с транспортным агентом.

Для управления составом селенидов галлия наиболее прост и удобен последний путь. Рассмотрим, как меняется состав отжигаемого образца при изменении величины  $\Delta T$ , если в качестве образца взят некоторый сплав системы Ga-Se (рис. 2), в качестве источника/геттера галлия используется чистый металлический галлий, а пар состоит из йодидов галлия. Очевидно, что при такой постановке эксперимента температура источника/геттера  $T_1$  может быть либо меньше, либо равна температуре образца  $T_2$  – в противном случае весь металлический галлий будет перенесен в зону образца.

При  $T_2 = T_1$  выполняется условие  $\mu_{2i}^* = \mu_{1i}^*$ , что возможно при превращении образца селенида в чистый галлий (бесконечное разбавление сплава галлием). При  $T_2 > T_1$  (температура образца больше температуры источника/геттера; т.е. при  $\Delta T > 0$ ) образец обедняется галлием вплоть до установления нового стационарного состояния без массопереноса, характерного для пары температур  $T_2$  и  $T_1$ . Следует заметить, что при непрерывном монотонном изменении величины  $\Delta T$  и при достижении в каждой точке стационарного (в указанном смысле) состояния, состав отжигаемого образца будет изменяться монотонно и непрерывно лишь на некоторых участках составов, отвечающих областям гомогенности отжигаемых фаз. Переход от одной фазы к другой должен быть, напротив, скачкообразным. Так, для транспортной системы

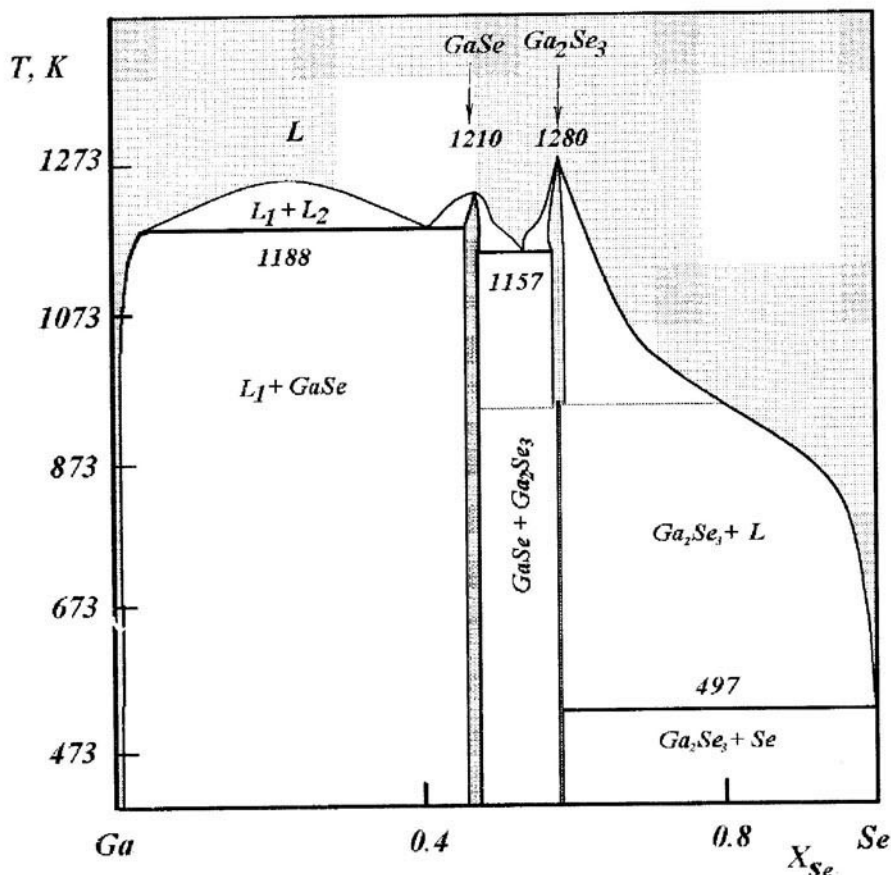


Рис. 2.  $T$ - $x$  фазовая диаграмма системы Ga-Se [23].

“Образец системы Ga-Se – ПАР йодиды галлия – Источник/геттер Ga металлы Ga”

удовлетворяющей условиям  $T_2 < 884^\circ\text{C}$  и  $T_1 > 400^\circ\text{C}$ <sup>3</sup>, непрерывное монотонное увеличение  $\Delta T$  (при фиксированной величине  $T_1$ ) должно вызывать следующие последовательно реализующиеся превращения образца:

- непрерывное монотонное обогащение селеном расплавов на основе галлия (см. рис. 2);
- скачкообразное изменение состава, связанное с превращением расплава в фазу GaSe;
- непрерывное монотонное изменение нестехиометрии фазы на основе GaSe вплоть до ее максимального насыщения селеном;
- скачкообразное изменение состава и структуры, связанное с превращением фазы GaSe в фазу  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ;
- непрерывное монотонное обогащение селеном фазы на основе  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , происходящее в пределах области гомогенности этой фазы.

При дальнейшем увеличении величины  $\Delta T$  и – как следствие – обогащении фазы  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  нестехиометрическим селеном будет нарушаться условие незначительной летучести нетранспортируемого

компонента  $B$  (здесь – Se). Непрерывное уменьшение величины  $\Delta T$  (при фиксированной  $T_1$ ) должно вызывать обратную цепочку превращений.

Температурный интервал, в котором неразрушающий может иметь практическое значение, определяется условиями, наложенными на систему (см. условия в рамочке), а также видом фазовой диаграммы (имеет смысл управлять составом только твердых фаз). Например, для рассматриваемой транспортной системы этот интервал простирается от  $\sim 400^\circ\text{C}$  (когда в паре заметна доля каждого из йодидов –  $\text{GaI}$  и  $\text{GaI}_3$ ) до  $937^\circ\text{C}$  (температура плавления фазы GaSe).

Таким образом, показано, что каждой транспортной системе, – при тех значениях переменных, при которых выполняются условия, выделенные в рамочку, – можно поставить в соответствие  $T_1 T_2 x_2$ ” (либо

<sup>3</sup> Выше температуры  $884^\circ\text{C}$  образец может превратиться в жидкую фазу – эвтектический расплав  $\text{GaSe-Ga}_2\text{Se}_3$ . Ниже  $400^\circ\text{C}$  в реакции (1') практически отсутствует форма  $\text{GaI}_3'$ , таким образом, транспорт перестает быть обратимым.



$\Delta T - T_1 - x_2''$ , или к  $T_2 - \Delta T - x_2''$ ) диаграмму. Области существования каждой регулируемой фазы на такой диаграмме будет отвечать поверхность, ограниченная линиями частичного равновесия (в зоне с температурой  $T_2$ ) двух бинарных конденсированных фаз и пара с участием транспортного агента. Однако удобнее пользоваться  $T_1 - T_2$  проекциями таких диаграмм.

Особый интерес представляет собой  $T_2 - T_1$  - проекция. Можно ожидать, что на такой проекции области существования каждой конденсированной фазы системы  $A - B$  соответствует определенная область, которая ограничена линиями трехфазного (при  $T_2$ ) равновесия (две бинарные конденсированные фазы + пар с участием транспортного компонента) (см. рис. 3).

Действительно, условие равенства химических потенциалов компонентов равновесных конденса-

рованных фаз позволяет исключить состав образца из числа переменных в уравнениях (13) и (14). Тогда зависимости вида  $\kappa_p = f(T_2)$  для рассматриваемого трехфазного равновесия может быть определена из тензиметрического эксперимента. Совместно с данными по температурной зависимости  $\kappa_p$  для равновесия *источника/геттера* - пар, эти результаты позволяют рассчитать на  $T_1 - T_2$  проекциях границы областей устойчивости фаз, существующих в стационарных системах с НТ. В настоящей работе такой расчет приводится для газотранспортной системы

“Образец системы GaSe - ПАР йодиды Ga - Источник/геттер Ga метал. Ga”.

В результате проведения нуль - манометрических исследований в системе Ga-Se-I [19, 24] были определены величины  $\kappa_p$  для различных трехфаз-

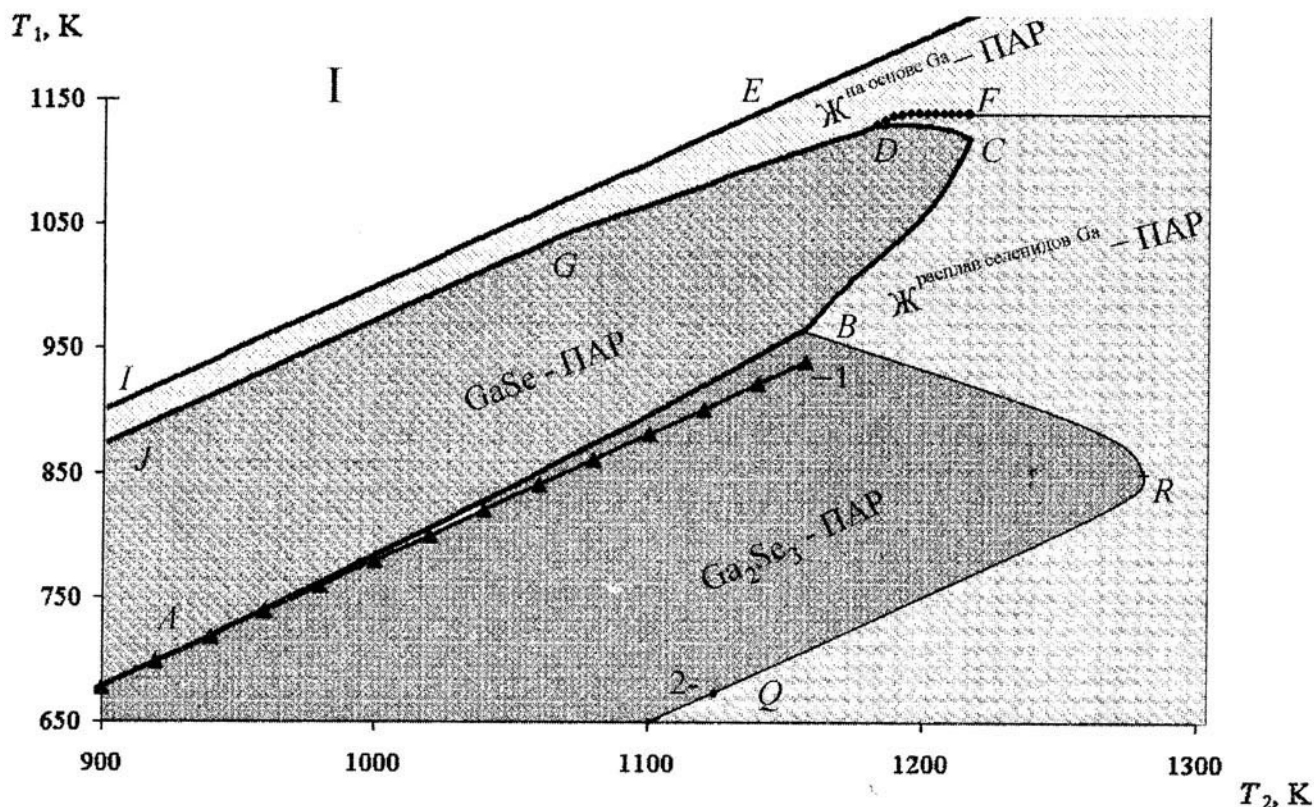


Рис. 3. Рассчитанные из условия (13) линии, ограничивающие области стабильности фаз системы Ga-Se в йодидном НТ с источником/геттером из металлического галлия.

Обозначения: 1 - экспериментальные точки по установлению положения линии трехфазного равновесия  $GaSe^{тв.} - Ga_2Se_3^{тв.} - ПАР_{(GaI+GaI_2)}$ ; 2 - экспериментальная точка на линии трехфазного равновесия  $Ж_{на осн. селенидов Ga} - Ga_2Se_3^{тв.} - ПАР_{(GaI+GaI_2)}$ ; Линии трехфазных равновесий:  $AB - GaSe^{тв.} - Ga_2Se_3^{тв.} - ПАР_{(GaI+GaI_2)}$ ;  $BRQ - Ж_{на осн. селенидов Ga} - Ga_2Se_3^{тв.} - ПАР$ ;  $BCD - Ж_{на осн. Ga} - GaSe^{тв.} - ПАР$ ;  $IE - Ga_{ж.чист.} - ПАР$ ;  $DF - Ж_{на осн. селенидов Ga} - Ga_{ж.чист.} - ПАР$ ;  $JGD - Ж_{на осн. Ga} - GaSe^{тв.} - ПАР_{(GaI+GaI_2)}$ ; Область I - физически несуществующая область (т.к. при использовании в качестве источника/геттера металлического галлия температура  $T_2$  может быть только  $> T_1$ ).

ных равновесий (две бинарные конденсированные фазы системы Ga-Se + пар йодидов галлия) – таблица 1. Это позволило на основе данных, полученных в изотермических максимально приближенных к равновесным условиям, манометрических экспериментах (исходя из условия (13)) рассчитать  $T_2-T_1$  – проекцию  $T_2-T_1-x_2$  диаграммы устойчивости конденсированных фаз в неравновесном стационарном состоянии без массопереноса для указанной газотранспортной системы. Эта проекция приведена на рис. 3. (Поскольку рассматривается случай с использованием в качестве источника/геттера металлического галлия, то для температурной зависимости  $\kappa_p(T_1)$  всегда использовали выражение из первой строки таблицы 1.)

В заключение настоящей работы подчеркнем, что условия стационарного состояния для неизотермического НТ (в приближении пренебрежимо малых парциальных давлений паров собственных компонентов) принципиально отличаются от такого условия для неизотермического (двухтемпературного) отжига без транспортного агента. В последнем, как известно, условия стационарности при отсутствии массопереноса определяются равенством  $P_{A(T_2)} = P_{A(T_1)}$  (15) где  $P_{A(T_2)}$  и  $P_{A(T_1)}$  – парциальные давления паров компонента “А” над образцом и источником/геттером соответственно (при отсутствии заметного переноса второго компонента бинарной фазы).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 02-03-33186.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lenz R. Gruehn. Developments in Measuring and Calculating Chemical Transport Phenomena Demonstrated on Cr, Mo, W and their Compounds // Chem. Rev. 1997. 97. P. 2967.
2. Schäter Marald. Chemical transport reactions in gases and some remarks concerning melts and fluid phases // Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures. Proc. Nobel Symp. Karlskoga. Sept. 1979. “Phys. and Chem. Earth”. 1981. 13–14. P. 409–415. Discuss. P. 415–417.
3. Trifonora E.E., Karagiozov L., Hitova L. Application of the iodine synthesis to the preparation of indium arsenide bulk crystals and epitaxial layers / Cryst. Res. and Technol. 1983. 18. P. 1341–1346.
4. Wehmeier F.H. The growth of cadmium chromium selenide by chemical transport with cadmium chloride and the behavior of cadmium chromium selenide at elevated temperatures // J. Crystal Growth. 1969. 5. P. 26–28.
5. Mong Sam, Hy O. Crystal growth of some intermediate titanium oxiden phases  $\nu$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>,  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by chemical transport reactions // Acta chem. Scand. 1982. A36. P. 207–217.
6. Levy F., Berger H. Single crystals of transition metal trichalcogenides // J. Cryst. Growth. 1983. 61. P. 61–68.

Таблица 1

Температурные зависимости величины  $\kappa_p$  для различных равновесий в системе Ga-Se-I и линий, ограничивающих области существования различных конденсированных фаз на  $T_2-T_1$  проекции  $x_2-T_2-T_1$  – диаграммы

Равновесные фазы	T, К	Температурная зависимость $\kappa_p$	Температурная Зависимость $T_1=f(T_2)$
Ga <sup>элем. ж.</sup> – ПАР <sub>(GaI+GaI<sub>2</sub>)</sub>	727-1134	$\lg \kappa_p = -10329/T + 1.71$	$T_1 = T_2$
Ж <sup>(Ga)</sup> – GaSe <sup>тб.</sup> – ПАР	804-1065	$\lg \kappa_p = -11001/T + 12.09$	$T_1 = 10329T_2 / (11001 - 0.38T_2)$
Ж <sup>(Ga)</sup> – GaSe <sup>тб.</sup> – ПАР	1065-1193	$\lg \kappa_p = -8604/T + 9.84$	$T_1 = 10329T_2 / (8604 + 1.87T_2)$
GaSe <sup>тб.</sup> – Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> <sup>тб.</sup> – ПАР	873 -1130	$\lg \kappa_p = -18357/T + 16.88$	$T_1 = 10329T_2 / (18357 - 5.17T_2)$
ПАР - GaSe <sup>тб.</sup> Ж <sup>на осн. GaSe</sup> (со стороны Ga)	1193 –1217	$\lg \kappa_p = -4.083005 \cdot 10^{-6} T^3 + 0.014560425 T^2 - 17.3077965 T + 6860.34$	$T_1 = \frac{10329}{11.71 - \lg \kappa_p}$
ПАР - GaSe <sup>тб.</sup> Ж <sup>на осн. GaSe</sup> (со стороны Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )	1157 –1217	$\lg \kappa_p = 6.53274 \cdot 10^{-6} T^3 - 0.0231862 T^2 + 27.4493 T - 10837.7$	$T_1 = \frac{10329}{11.71 - \lg \kappa_p}$
ПАР - Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> <sup>тб.</sup> – Ж <sup>на осн. Ga-Se</sup> (со стороны GaSe)	1157 –1200	$\lg \kappa_p = -1.2600 \cdot 10^{-6} T^3 + 0.04629495 T^2 - 56.7118461 T + 23166.7$	$T_1 = \frac{10329}{11.71 - \lg \kappa_p}$

7. *Gibart Pierre, Vacherand Chantel.* Prerparation de monocristaux de tellurures de cobalt // J. Crystal Growth. 1969. 5. P. 111–114.

8. *Kimmel M.H., Lux-Steiner M.-Ch., Pbergfell M., Bucher E.* Growth and characterization of low resistive CdSiAs<sub>2</sub> single crystals // VIII. Int. Conf. Solid Compounds Transit. Elem. vinn. Apr. 9–13, 1985. Extended Absbr, Vienna, 1985. PUA (2) -P4A (2)3.

9. *Панкратова О.Ю., Звичук Р.А.* Моноселе- нид титана переменного состава // Ж. неорг. химии. 1997. Т. 42. С. 1269–1273.

10. *Nader A., Lafond A., Briggs A., et.* Structural characterization and superconductivity in the misfit layer compound (LaSe)<sub>1,14</sub>NbSe<sub>2</sub> // Synth. Metals. 1998. 97. P. 147–150

11. *Угай Я.А., Завражнов А.Ю., Попов А.Е. и др.* Получение арсенидов кремния методом химических транспортных реакций // Неорг. материалы. 1989. Т. 25. С. 709–712.

12. *Гулиев Т. Н.* Выращивание монокристаллов полупроводниковых соединений типа A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup>, A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>, A<sup>II</sup>A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>4</sub><sup>VI</sup>, A<sup>III</sup>A<sup>V</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>, A<sup>II</sup>A<sub>2</sub><sup>V</sup>B<sub>4</sub><sup>VI</sup> (где A<sup>II</sup> – Ca, Sr, Ba; A<sup>III</sup> – Ga, In; A<sup>V</sup> – As, Sb, Bi; B<sup>VI</sup> – S, Se, Te) в газовой фазе и механизм их переноса // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1997. Т. 40. С. 3–12

13. *Курило И.В., Павлюшин С.П., Бекеша С.Н., Ильчук Г.А., Ахроменко Ю.П.* Формы роста кристаллов CdHgTe, полученных методом химических транспортных реакций // Изв. АН СССР. Неорг. Материалы. 1987. Т. 23. С. 228–232.

14. *Завражнов А.Ю., Турчен Д.Н., Гончаров Е.Г., Зломанов В.П.* Химические транспортные реакции в управлении составом нестехиометрических кристаллов // Ж. неорг. химии. 2002. Т. 47. С. 463–467.

15. *Schaefer H., Bergner D., Gruehn R.* Die thermodynamische Stabilitat der sieben zwischen 2,00 und 2,50 O/Nb existierenden Phasen // Z. anorg. allg. Chem. 1969. Bd. 365. P. 31.

16. *Hibst H., Gruehn R. Weitere D.* / Die neue Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modifikationen, metastabile Oxidationsprodukte von NbO<sub>x</sub>-Phasen (2,4 <x< 2,5) // Z. anorg. allg. Chem. 1978. Bd. 442 P. 49.

17. *Schaefer H., Gruehn R., Schulte F.* Die Modifikationen des Niobpentoxids // Angew. Chem., 1966. Bd. 78. Nr. 1. P. 28.

18. *R.Kniep, A.Wilms, H.J. Beister /* Phase Relation in Ga<sub>2</sub>X<sub>3</sub>-GaY<sub>3</sub> System – Crystal Growth, Structural Relation and Optical Absorption of intermediate compounds GaXY / / Mater. Res. Bul. 1983. V. 18. P. 615-620.

19. *Завражнов А.Ю.* Исследование P-T-x – диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1722-1736.

20. *Шеффер Г.* Газотранспортные химические реакции // М.: Наука. 1964. 190 с.

21. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов // М.: Наука. 1960.

22. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир. 1967. 544 с.

23. *Dieleman J., Sanders F.H.M.* The phase diagram of the Ga – Se system // Philips J. Res. 1982. v.37. No 4. p. 204 – 229..

24. *A.Yu. Zavrazhnov, D.N. Turchen, Eu.G. Goncharov, V.P. Zlomanov //* Manometric Method for the Study of P-T-X Diagrams // J. of Phase Equilibria, v.22, No 4, 2001, pp. 482-490