

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
Выпуск 623

В.А. КИРКИНСКИЙ
А.П. РЯПОСОВ
В.Г. ЯКУШЕВ

ХАЛЬКОГЕНИДЫ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук Д.В. Калинин



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1985

УДК 539.89:541.7:536.421:[546.19'22/24+546.86'22/24+
+ 546.87'22/24]

Химтеория 54.11

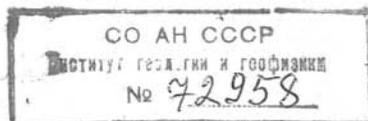
Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Якушев В.Г. Халькогениды мышьяка, сурьмы и висмута при высоких давлениях. - Новосибирск: Наука, 1985.

Описаны аппаратура и методика исследований фазовых равновесий при давлениях до 10 ГПа. Разработаны конструкции гидростатических аппаратов с большими рабочими объемами и эффективной системой охлаждения и методики, позволяющие повысить предел рабочих температур до 1200°C. Приведены результаты исследования соединений As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 при высоких давлениях.

Открыты и охарактеризованы пять новых полиморфных модификаций.

Для химиков, физиков и минералогов, а также экспериментаторов в области высоких давлений.

Рецензенты Г.Р. Колонин, И.Д. Рябчиков



К 1805000000-808
042(02)-85 135-85-II

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы являются фундаментальной характеристикой элементарных веществ и химических соединений. В совокупности с данными о кристаллических структурах полиморфных модификаций они дают основу для исследования физических и химических свойств веществ в их взаимосвязи с термодинамическими параметрами равновесия.

Быстрое развитие техники высоких давлений за последние два-три десятилетия позволило значительно расширить диапазон исследований и способствовало интенсивному накоплению данных по диаграммам состояния элементарных веществ /Евдокимова, 1966; Cannon, 1974; Тонков, 1979/. Изучены фазовые диаграммы ряда галогенидов, оксидов, силикатов и других соединений. Однако пока еще очень мало данных по систематическому исследованию фазовых Р-Т-диаграмм химических соединений из класса халькогенидов. Основная цель настоящей работы – восполнить этот пробел для халькогенидов VB подгруппы периодической системы элементов Д.И. Менделеева: сульфидов, селенидов и теллуридов мышьяка, сурьмы и висмута типа $A_2 B_3$ ¹⁾. Эти соединения представляют большой научный и практический интерес по следующим причинам.

1. Халькогениды VB подгруппы являются удобным объектом для решения важных теоретических вопросов: природы и причины аномального плавления под давлением, зависимости кривых плавления от кристаллических структур, изменения координационных чисел при полиморфизме с ростом давления и температуры, связи полиморфизма и морфотропии.

2. К данной группе соединений относится ряд минералов: аурипигмент, антимонит, висмутин, гуанахуатит, теллурантимонит и другие, представляющие собой твердые растворы или соединения промежуточного состава. Выявление областей их устойчивости при повышенных температурах и давлениях важно для решения вопроса об условиях их генезиса в природе.

1) В настоящее время нет единства в обозначении подгрупп. В данной работе мы исходим из номенклатуры, рекомендованной Международным союзом теоретической и прикладной химии /Номенклатурные правила..., 1979/.

3. Соединения типа $A_2^V B_3^{VI}$ и стекла на их основе широко

применяются в электронике в качестве термоэлектрических материалов, полупроводников с малой шириной запрещенной зоны, акустооптических преобразователей, материалов для запоминающих устройств и визуализации инфракрасного излучения, заменителей серебросодержащих светочувствительных материалов и т.д.

4. Разнообразие кристаллических структур и низкие координационные числа ионов в них позволяли ожидать образования в сравнительно небольшом интервале давлений новых полиморфных модификаций, которые также, возможно, будут обладать ценными физическими свойствами.

Исследование халькогенидов при высоких гидростатических давлениях сопряжено с рядом методических трудностей, связанных, в частности, с их высокой химической активностью. Методы термического анализа при высоких давлениях, которые использовались нами для построения фазовых $P - T$ -диаграмм, до сих пор не нашли широкого практического распространения из-за отсутствия стандартных установок и неразработанности многих методических вопросов. По этим причинам один из разделов работы специально посвящен аппаратуре и методике исследований, что важно не только для оценки полученных результатов, но и может быть полезно большому кругу экспериментаторов, которым предстоит исследовать другие классы соединений.

Исследование халькогенидов VB подгруппы - соединений со сложным характером химической связи - позволяет дополнить имеющиеся в литературе данные о полиморфизме и изменении фазовых $P - T$ -диаграмм элементарных веществ и химических соединений с типом химической связи, близким к ионному.

В связи со сказанным выше в данной работе решались три основные задачи.

1. Создать аппаратуру и разработать методику исследования фазовых равновесий при высоких давлениях применительно к халькогенидным системам.

2. Изучить полиморфизм и построить фазовые диаграммы халькогенидов VB подгруппы периодической системы при высоких давлениях.

3. Выявить общие закономерности полиморфизма фазовых переходов и диаграмм состояния в группах родственных соединений со сложным характером химической связи.

Результаты, положенные в основу данной работы, частично публиковались в различных журналах, трудах всесоюзных и международных конференций и сборниках научных трудов Института геологии и геофизики СО АН СССР. Перечень этих работ приведен в списке литературы. К сожалению, некоторые из этих изданий вышли небольшим тиражом и не известны специалистам из смежных областей науки. Кроме того, обобщение всего материала и приведение его в единую систему позволило выявить некоторые общие закономерности. Эти обстоятельства определяют, по мнению авторов, полезность публикации данной работы.

КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ
ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА,
СУРЬМЫ И ВИСМУТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Количество работ, посвященных исследованию диаграмм состояния элементов VB подгруппы с серой, селеном и теллуридом при атмосферном давлении, кристаллических структур и характера химических связей в соединениях данной группы, физических и химических свойств этих соединений и стекол на их основе, очень велико. Имеются достаточно полные обзоры по этим вопросам /Полупроводниковые соединения..., 1967; Чижиков, Счастливый, 1964, 1966; Самсонов, Дроздова, 1972/. В связи с этим мы ограничимся лишь самой краткой характеристикой работ по исследованию соединений

$A_2^V B_3^{VI}$ при высоких давлениях, выполненных до начала наших исследований или проводившихся в тот же период. В обзор не включены исследования стекол на основе соединений данной группы и данные по физическим свойствам соединений.

Коллектив авторов кафедры физики и химии высоких давлений химического факультета МГУ /Тимофеева и др., 1970а, б, 1972/ исследовал кристаллизацию стекол в системах As-S и As-Se при давлениях до 60 кбар (6 ГПа). Получены две новые полиморфные модификации - As_2S_3 и As_4S_4 , синтезировано новое соединение - As_2S_5 , приведены дебаграммы и термограммы новых фаз при атмосферном давлении. Подтвержден переход As_2Se_3 в β -модификацию, впервые полученную под давлением /Киркинский, Якушев, 1968/, синтезирована новая фаза - β -AsSe. Кривые плавления и фазовые диаграммы As_2S_3 и As_2Se_3 под давлением не изучались. Нет данных по поведению теллурида мышьяка под давлением.

П.В. Бриджмен /Bridgman, 1916/ исследовал сульфид сурьмы - Sb_2S_3 при давлениях до 1,2 ГПа и 200°C. Для метастабильной красной модификации им был установлен обратимый полиморфизм, линия равновесия которого имеет положительный наклон около 80 К/ГПа, а давление перехода при 0°C составляет 0,78 ГПа. При $P \approx 1$ ГПа и $t = 200^\circ C$ отмечен необратимый переход красной модификации в черную. Рентгеноструктурных исследований этих фаз П.В. Бриджмен не проводил. Согласно современным данным красная модификация Sb_2S_3 является аморфной формой Sb_2S_3 /На-

nafi e. a., 1972/. Методом измерения электрофизических свойств (диэлектрической проницаемости, темнового тока, фототока, тангенса угла потерь, края собственного поглощения) был обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход в монокристаллах Sb_2S_3 при температуре около $25^\circ C$ /Григас, Карпус, 1967; Верховская и др., 1968/. Плавление Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 под давлением не изучалось.

Теллурид сурьмы - Sb_2Te_3 был исследован при гидростатических давлениях до 2,7 ГПа С.М. Стишовым и Н.А. Тихомировой /1965/. Кривая плавления имеет пологий максимум в области 1,6-1,7 ГПа, обнаружены небольшие изломы на кривой $T_{пл} = f(P)$, которые, по мнению авторов, могут свидетельствовать об обратимом полиморфизме, но термических эффектов в твердой фазе не обнаружено. А.А. Аверкиным и др. /1970/ измерено изменение электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и коэффициента Холла Sb_2Te_3 при давлениях до 1,5 ГПа.

Полиморфизм и фазовая диаграмма Bi_2S_3 под давлением не исследованы. М.С. Силвермен /Silverman, 1964/ при давлении 5 ГПа и температуре $1250^\circ C$ синтезировал сульфид висмута с необычным стехиометрическим соотношением компонентов - BiS_2 , а также селенид висмута - $BiSe_2$ /Silverman, 1965/.

Наиболее полно под давлением исследовались Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 . Л.Ф. Верещагин и др. /1964/ при давлении около 7-8 ГПа синтезировали ромбическую модификацию Bi_2Se_3 II, изоструктурную висмутину. Изучено влияние давлений до 100 кбар (10 ГПа) на электропроводность селенида висмута /Ишкевич и др. 1964/. Обнаружено возрастание сопротивления с ростом давления. При P более 10 ГПа сопротивление резко уменьшается (примерно на два порядка), что связывается авторами с переходом соединения в металлическое состояние. Температурный коэффициент проводимости для различных образцов был как положительным, так и отрицательным. Э.Я. Атабаевой и др. /1973/ были определены более точные координаты атомов в структуре фазы Bi_2Se_3 II.

После опубликования наших экспериментальных результатов по фазовой диаграмме Bi_2Se_3 (см. гл. 3) появилась работа /Атабаева и др., 1973а/, в которой методом измерения электросопротивления исследован полиморфизм соединения в области давлений от 1,4 до 11 ГПа (старая шкала давлений: $P_{Bi\ III \rightarrow Bi\ IV} = 8,9$ ГПа) и температур до $700^\circ C$. При давлениях 1,4-3,0 ГПа и повышении температуры фиксировалось возрастание сопротивления на порядок, что авторы связывают с обратимым переходом в новую модификацию, не

сохраняющуюся при снижении давления и температуры²⁾. Переход в ромбическую модификацию по кинетическим причинам наблюдался при давлениях на 1-2 ГПа более высоких, чем на построенной нами /Киркинский, Якушев, 1971б; Якушев, Киркинский, 1974/ равновесной диаграмме. Под давлением выше 7,0 ГПа зафиксирован переход в ранее неизвестную тетрагональную фазу с пространственной группой $R4_2/nmc$ (структура анти- Zn_3P_2), что сопровождается увеличением плотности на 3,4% и резким уменьшением сопротивления. Тетрагональная фаза (Bi_2Se_3 IV) при отжиге в атмосферных условиях превращается в исходную тригональную через промежуточную кубическую с параметром $a = 12,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (1,298 нм).

Теллурид висмута - Bi_2Te_3 , изученный Д.Л. Боллом /Ball, 1963/ в аппарате с твердой средой, передающей давление, и С.М. Стишовым и Н.А. Тихомировой /1965/ в камере гидростатического давления, является одним из первых примеров веществ, имеющих максимум на кривой плавления под давлением (при $P \approx 1,6$ ГПа). При исследовании электрических свойств теллурида висмута до давления 9 ГПа Е.С. Ицкевичем и др. /1963/ было обнаружено изменение полупроводникового характера температурной зависимости на металлический (при 4-5 ГПа). Э.Я. Атабаевой и др. /1968/ была получена полиморфная модификация Bi_2Te_3 II с пространственной группой $R3m$ в отличие от исходной $R3m$. В работе Л.Ф. Верещагина и его сотрудников /1971/ методом измерения электросопротивления построена фазовая диаграмма в интервале давлений от 4 до 9 ГПа ($P_{Bi\ III} \rightarrow Bi\ IV$ принималось равным 8,9 ГПа). Определены поля устойчивости трех новых модификаций Bi_2Te_3 , ни одну из которых не удалось сохранить при атмосферных условиях. Рентгенографические данные для фаз высокого давления пока не получены. Авторы считают, что ранее синтезированная фаза с пространственной группой $R3m$ не имеет поля своей стабильности, а является промежуточной между Bi_2Te_3 IV и исходной модификацией.

Глава 2

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Наиболее универсальными и эффективными методами исследования фазовых равновесий и превращений при высоких давлениях явля-

2) Новой модификации Э.Я. Атабаева и др. /1973/ дали название Bi_2Se_3 II, совпадающее с обозначениями ранее синтезированной ими же ромбической фазы селенида висмута и вошедшее под этим номером в наши работы. Это привело к осложнениям в номенклатуре фаз. В данной работе мы будем обозначать эту фазу Bi_2Se_3 V.

ются термический анализ и метод отжига и закалки с последующим изучением образцов физическими методами.

Дифференциально-термический анализ позволяет фиксировать плавление, кристаллизацию и обратимые полиморфные превращения I и II рода, происходящие с большой скоростью. Важным преимуществом этого метода является экспрессность – возможность в одной серии опытов определить точки фазовых переходов в широком диапазоне давлений.

Для построения линий равновесия фаз, взаимные превращения которых происходят медленно, необходим длительный отжиг образцов с последующей быстрой закалкой. Закаленные образцы можно исследовать оптическими, рентгеноструктурными, рентгеноспектральными, пикнометрическими и другими методами.

Авторами были созданы установки для изучения фазовых равновесий при гидростатических давлениях до 3 ГПа и квазигидростатических давлениях до 10 ГПа и разработаны методики исследований применительно к халькогенидам. Ниже приводится их краткое описание.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 3 ГПа

Для исследования фазовых равновесий и фазовых превращений при высоких давлениях методами термического анализа наибольшее распространение получили аппараты с жидкой средой, передающей давление /Бутузов и др., 1955; Бокша, Шаховской, 1958; Стишов, Тихомирова, 1965; Savill, Wall, 1967; Богданов, 1969; Würflinger e. a., 1976; и др./ Эти гидростатические аппараты относительно просты, надежны в эксплуатации до 2,5–3 ГПа и позволяют измерять температуру и давление с высокой точностью, а экспериментальные результаты, полученные при гидростатических давлениях, имеют однозначное физическое истолкование и могут быть сопоставлены с теоретическими расчетами.

В работе использовалась установка гидростатического давления до 3 ГПа, созданная авторами /Киркинский, Ряпосов, Якушев, 1966, 1969а/ на базе двухпоршневого пресса колонного типа усилием 250 т, разработанного в СКБ Института органической химии АН СССР.

Установка включает пресс, гидропривод, электросхему управления насосами, аппарат высокого давления, ячейку для термического анализа и электроизмерительную аппаратуру для проведения дифференциально-термического анализа (ДТА) или производно-термического анализа (ПТА).

Ниже описывается конструкция и работа отдельных узлов, а также приведена методика подготовки и проведения экспериментов.

Аппараты высокого давления

Получившие широкое применение еще в 50-е годы аппараты высокого давления с переменной механической поддержкой /Бриджмен,

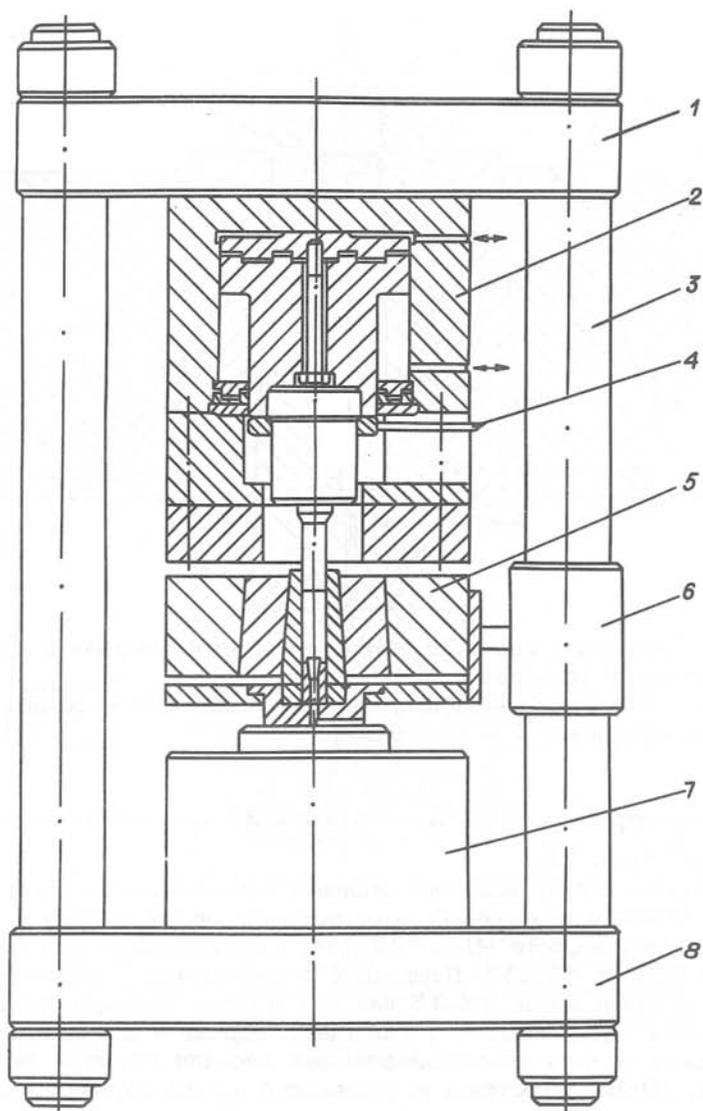


Рис. 1. Схематический вид аппарата высокого гидростатического давления с двойной механической поддержкой и пресса.

1,8 - траверсы; 2,7 - цилиндры; 3 - колонны; 4 - указатель хода; 5 - сосуд высокого давления; 6 - поворотное устройство.

1948/ применяются и в настоящее время. Значительную часть экспериментов до давлений 2,5 ГПа мы провели на аппарате с двойной механической поддержкой, описанном В.П. Бутузовым, Г.П. Шаховским и М.Г. Гоникбергом (1955 г.), общая схема которого приведена на рис. 1.

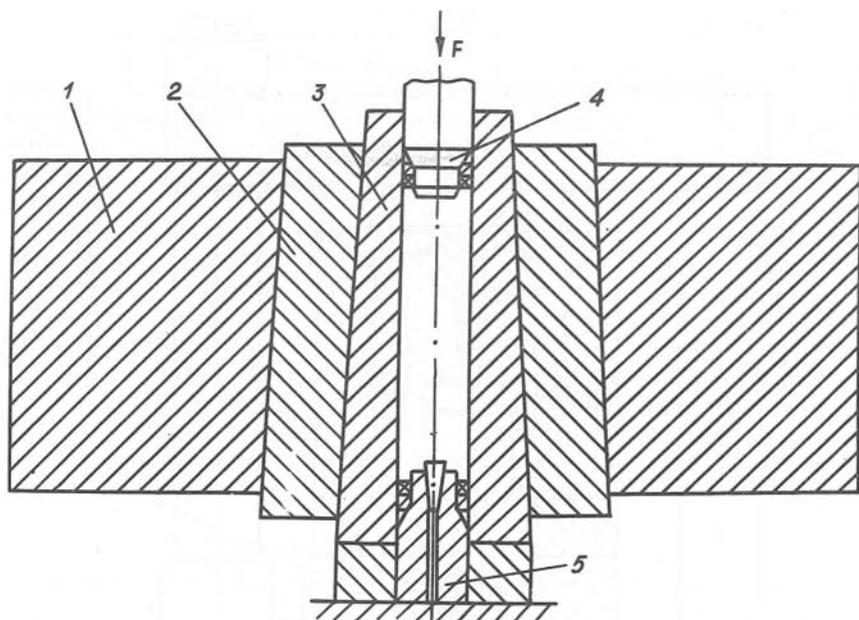


Рис. 2. Аппарат высокого гидростатического давления с двойной механической поддержкой.

1 - оправка; 2 - втулка; 3 - конусный сосуд высокого давления; 4 - поршень; 5 - электроввод.

Диаметр рабочей камеры составлял 25 мм, рабочий объем - 60 см^3 (рис. 2).

Детали сосуда высокого давления изготовлены из стали марки 45ХН2МФА и термообработаны: поддерживающая оправка 1 и втулка 2 - до твердости HRC = 42...44, конусный сосуд 3 - до твердости HRC = 48...50. Поршень 4 и электроввод 5 изготавливались из стали марок ШХ-15 или ХВГ и были термообработаны до твердости HRC = 58...60. Уплотнение поршня и электроввода выполнялось по типу некомпенсированной площади /Стишов, Зильберштейн, 1966/ и состояло из резинового кольца круглого или прямоугольного сечения и защитного кольца из бериллиевой бронзы марки БрБ-2, закаленной до твердости HRC = 32...34.

В последнее время все чаще используют сосуды предварительного напряженного типа, получившие развитие благодаря появлению высокопрочных сталей и созданию эффективных методов упрочнения сосудов, например путем автофреттирования /Богданов, Мирошников, 1969; Береснев и др., 1970; Ряпосов, 1978/ или скрепления высокопрочной лентой /Максимов, Гурьева, 1978/.

Аппарат высокого давления /Ряпосов, 1975; Киркинский и др., 1976/, изображенный на рис. 3, близок по конструкции к описанному В.С. Богдановым и А.П. Мирошниковым /1969/ и позволяет

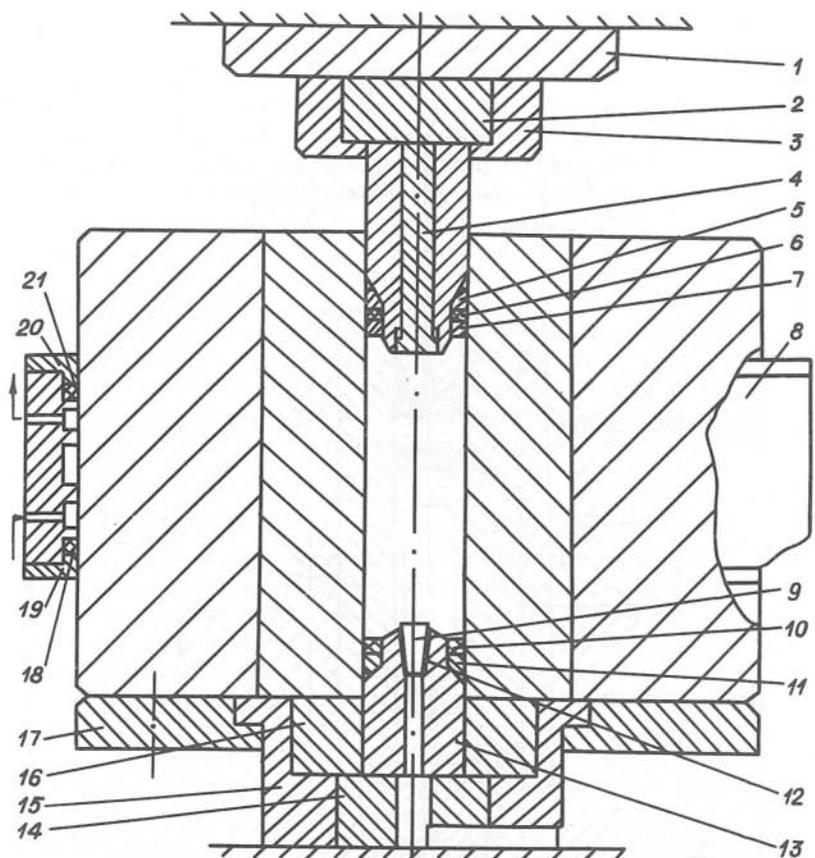


Рис. 3. Двухслойный аппарат высокого гидростатического давления.

1 - опорный диск; 2,14 - вставки; 3,15 - оправки; 4 - составной поршень; 5-7, 10, 11, 18, 21 - уплотнительные кольца; 8 - кожух; 9 - конус электровода; 12 - электроизолирующая прокладка; 13 - корпус электровода; 16 - поддерживающее кольцо электровода; 17, 19, 20 - нажимные кольца.

генерировать давления до 2,8-3 ГПа. Он включает следующие основные узлы: 1) двухслойный сосуд высокого давления, 2) поршень с подвижным уплотнением, 3) неподвижный электровод с уплотнением и семью изолированными вводами, 4) систему принудительного охлаждения, 5) опорные устройства.

Сосуд высокого давления состоит из двух толстостенных цилиндров, напрессованных друг на друга с натягом. Внутренний цилиндр изготовлен из стали марки ЭП-592 и имеет высоту 200 мм, наружный диаметр 95 мм и внутренний диаметр 30 мм. Он термообработан до твердости HRC=47...49 и подвергнут автофретированию

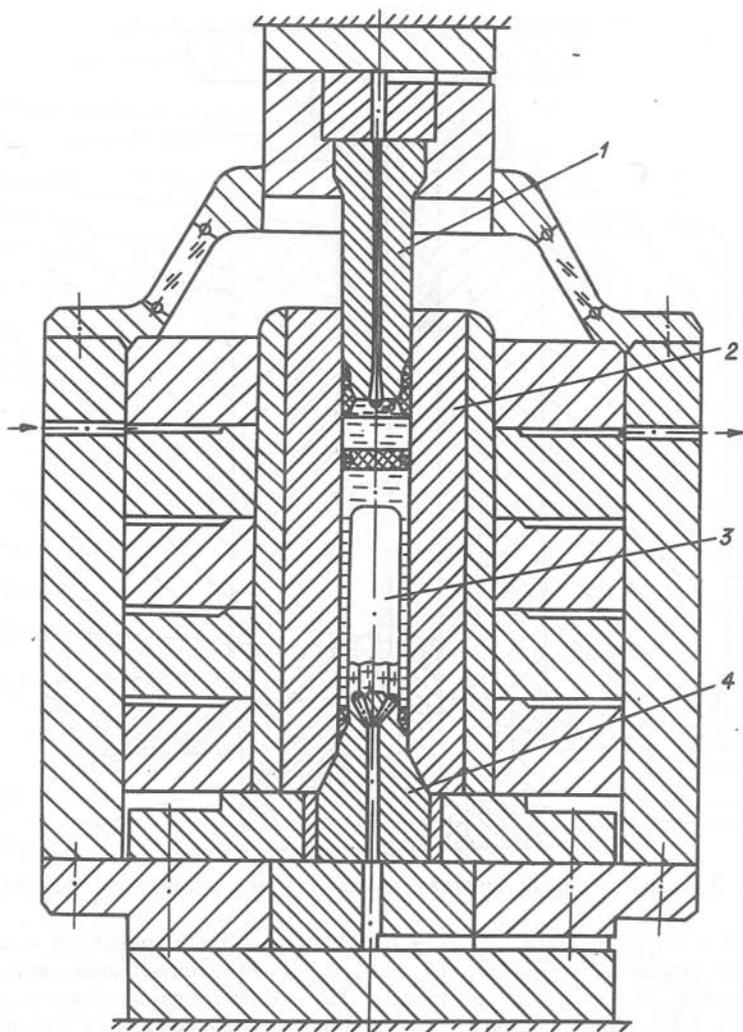


Рис. 4. Аппарат гидростатического давления для высокотемпературных исследований.

1 - поршень; 2 - многослойный сосуд высокого давления; 3 - ячейка высокого давления; 4 - узел электропровода.

давлением вязкопластичной среды (NaCl) до 1,6 ГПа. Внешний цилиндр с наружным диаметром 250 мм изготовлен из стали марки 40ХН2МА и термообработан до твердости $\text{HRC} = 42 \dots 45$.

Поршень, в отличие от обычных конструкций, составной, что обеспечивает закалку его по всему сечению, ослабляет влияние масштабного эффекта и позволяет добиться более равномерных на-

пряжений на торцах. Уплотнение поршня и электроввода осуществлено также по принципу некомпенсированной площади.

С появлением высокотемпературных методов исследования при высоких гидростатических давлениях /Киркинский, Ряпосов, 1967; Ряпосов, Киркинский, 1969; Киркинский, Ряпосов, 1971б; Шамаев, Григорьев, Тарасов, 1978/ возникла необходимость в разработке и создании аппаратов гидростатического давления, обладающих повышенной надежностью при температурах выше 1000–1200°С. Одним из авторов /Ряпосов, 1981/ предложен эффективный способ охлаждения сосуда высокого давления без ослабления его прочности. Данное изобретение нами было взято за основу при создании аппарата гидростатического давления, изображенного на рис. 4. Аппарат рассчитан на генерирование давлений 2,5–3 ГПа и имеет многослойный сосуд высокого давления 2 предварительно напряженного типа, поршень 1 и узел электроввода 4 с системой уплотнений. В компримируемом объеме сосуда размещены: исследуемый образец, нагреватель и термопары, образующие ячейку высокого давления 3. В аппарате предусмотрены индивидуальные спорные устройства для поршня и электроввода, что придает аппарату автономность. Между торцевыми поверхностями поддерживающих колец предусмотрены зазоры, в которые через отверстия в кожухе подается охлаждающая жидкость. Внутренний цилиндр сосуда изготовлен из стали марки ЭП637–ВД и закален до твердости HRC = 49...52, поддерживающие кольца – из стали марки ОХНЗМФА, закаленной до твердости HRC = 38...41. После термообработки кольца автофретировали конусным клином по методу, описанному в работах /Секоян и др., 1969; Ряпосов, 1978/, обрабатывали на токарном станке и хромировали. Поршень 1 для повышения прочности изготовлен составным, т.е. имеет втулку и сердечник (на рис. 4 не показаны). Электроввод запрессован в поддерживающее кольцо. Для изготовления деталей поршня применялись стали марок ШХ–15, ХВГ, Р6АМ5, а для электроввода – марка ЭП637–ВД и 45ХН2МФА.

По сравнению с известными аппарат отличается более высокой рабочей температурой, возможностью проводить длительные высокотемпературные эксперименты и регулировать вертикальный градиент температуры в рабочей ячейке, надежностью работы при высоких параметрах.

Конструкции ячеек для термического анализа под давлением

Основными деталями ячейки для термического анализа являются: нагреватель, ампула с исследуемым веществом, термопара и теплоэлектроизолирующие трубки и прокладки.

На рис. 5 представлена конструкция ячейки, применяемой нами до температуры 800–850°С при использовании в качестве среды, передающей давление, полисилоксановой жидкости № 5А /Киркинский и др., 1966, 1969а/.

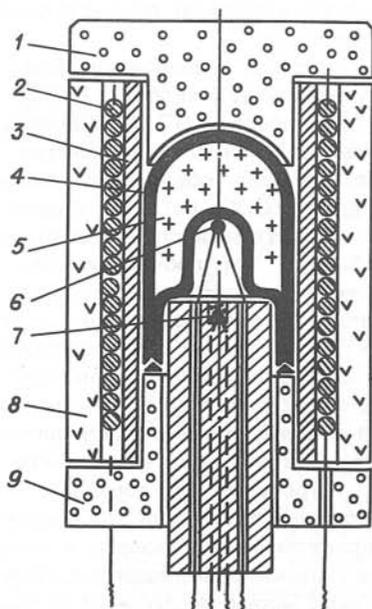


Рис. 5. Схема ячейки высокого давления для ДТА.

1, 9 - пробки; 2 - нагреватель; 3 - выравнивающий блок; 4 - ампула; 5 - образец; 6, 7 - спай терморпар; 8 - теплоизолирующий блок.

Нагреватель изготавливался из жаропрочной проволоки марки ЭП-626 с общим сопротивлением 3-5 Ом. Витки его наматывались с переменным шагом: в центральной части они раздвинуты на 0,5-0,8 мм, у периферии - на 0,2 - 0,4 мм. Зазор между витками заполнен смесью силикатного геля (жидкого стекла) с глиноземом. Ток, потребляемый нагревателем, не превышает 20 А при напряжении 30 - 35 В. Применение более высо-

ких напряжений приводит к замыканию нагревателя при температуре 500-600°C.

Ячейка снабжена теплоизолирующим блоком 8, пробкой 1 и выравнивающим блоком 3. Последний представляет собой керамический или металлический цилиндр с отверстием под ампулу с веществом /Киркинский, Якушев, 1971в/. При такой конструкции достигается осевая симметрия температурного поля и значительно возрастает точность и чувствительность анализа. Вертикальный (осевой) градиент температуры в такой ячейке составляет 1-2 К/мм. Для повышения чувствительности записи тепловых эффектов выравнивающие блоки следует изготавливать из материалов с низкой теплопроводностью: талька, пиррофиллита, керамики на форстеритовой или стеатитовой основах.

Ампулы. Многие вещества из класса халькогенидов взаимодействуют с жидкостями, передающими давление, что может сильно исказить результаты исследования. При использовании обычных ампул из металлов (рис. 6а, б, в), в том числе благородных - платина, золото и палладий, наблюдалось взаимодействие с халькогенидами. В связи с этим разработано несколько вариантов двухслойных (футерованных) герметичных ампул (рис. 6г, д, е)/Киркинский, Ряпосов, 1971а/. Внешняя оболочка ампулы изготавливается из металлов (сталь, никель и др.) и заваривается. Внутренняя - из инертных к исследуемому веществу, но хрупких при низких температурах материалов (силикатные стекла, корунд, кварц, графит и т.п.).

Методы герметизации ампул, работающих в условиях высоких температур и давлений, от рабочей жидкости описаны в работе /Мундус-Табакеев, Ряпосов, 1974/.

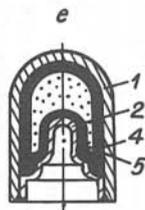
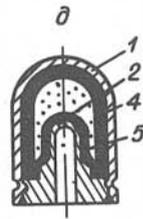
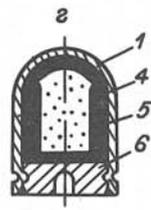
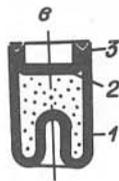
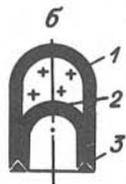
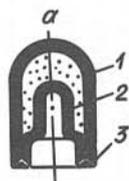


Рис. 6. Конструкции ампул для исследуемого вещества:
а, б, в - однослойные металлические ампулы; г, д, е -
футерованные ампулы.

1 - внешний стакан; 2 - внутренний стакан; 3 - сварочные швы; 4, 5 - футеровка из инертного материала;
6 - пробка.

Термопары. В большинстве случаев в работе применялись хромель-алюмелевые термопары. Они имеют высокую термоэлектродвижущую силу, подходящий температурный интервал, слабую зависимость термо-ЭДС от давления до 3 ГПа и могут быть введены в камеру высокого давления через конусные электроды из тех же материалов. Этот способ введения является практически наиболее удобным до давления 2,5 ГПа.

Термографирование в условиях высоких давлений затруднено вследствие большого теплоотвода средой, передающей давление. Так, по нашим наблюдениям, величина тепловых эффектов уменьшается в 4-6 раз по сравнению с теми же эффектами, полученными при атмосферном давлении на воздухе. Для реализации максимальной чувствительности записи тепловых эффектов необходимо осуществлять надежный контакт термопар со стенками ампул. Это достигается применением контактной сварки или сваркой неплавящимся электродом. Термоэлектроды термопар целесообразно помещать в четырехканальную керамическую трубку, что позволяет использовать их даже при обугливание рабочей жидкости.

Методы высокотемпературного нагрева. Большой интерес для исследователей представляют методики, позволяющие осуществлять длительный нагрев при высоких давлениях до температур 1000-1500°C. Наиболее перспективными из опубликованных в литературе методик высокотемпературного нагрева являются описанные в работах /Киркинский, Ряпосов, 1967; Ряпосов, Киркинский, 1969; Киркинский, Ряпосов, 1971; Шамаев и др., 1978/.

В первой из них в качестве среды, передающей давление, используется дистиллированная вода, в которую помещаются заваренная ампула с исследуемым веществом, нагреватель, термо- и электроизолирующие трубки и прокладки (рис. 7). Для обеспечения нормальной работы термопар, нагревателя и манганинового манометра в камеру до уровня 20-25 мм наливается смесь полисилоксановой жидкости № 5А с окисью магния. Перемешивание между столбом воды и этой смесью предотвращается разделительным экраном. Термопары размещены в четырехканальной алундовой трубке. Простая и дифференциальная термопары не имеют общего вывода.

Нами был также испытан другой вариант данной методики, особенностью которого является применение двух электровводов. Недвижный электроввод снабжен двумя силовыми электродами, подводящими напряжение к нагревателю. Наиболее надежную работу электронагревателя обеспечивают электроды, изоляция которых от передающей давление среды осуществлена фторопластом. Датчики давления и термопары выводятся через электроды в подвижном электровводе-поршне. Рабочий канал разделен на две части фторопластовой пробкой, снабженной резиновым уплотнением и металлическими вводами для термопар. Полость, в которой размещена рабочая ячейка, заполнена дистиллированной водой, другая - полисилоксановой жидкостью. Такая конструкция рабочей ячейки обеспечивает надежную работу нагревателя и датчиков, вводимых в рабочий объем, до температуры 1200-1300°C.

Вторым перспективным методом нагрева до 1200-1300°C явля-

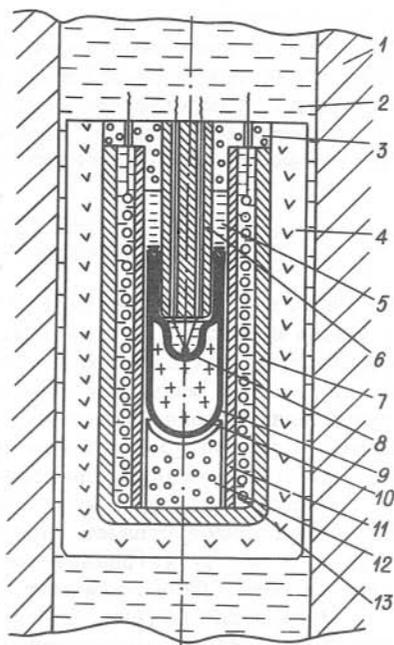
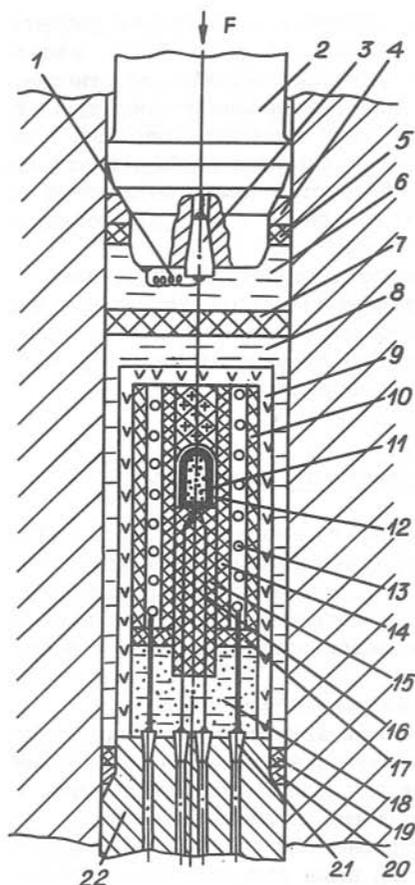


Рис. 7. Схема ячейки для высокотемпературного нагрева с использованием воды в качестве среды, передающей давление.

1 - манганиновый датчик давления; 2 - поршень; 3, 21 - конусы электроввода; 4, 5, 19, 20 - уплотнительные кольца; 6 - полисилоксановая жидкость; 7 - разделительная пробка; 8 - дистиллированная вода; 9, 10 - теплоизолирующие стакан и втулка; 11 - исследуемый образец; 12 - ампула; 13 - нагреватель; 14, 15 - алундовые трубки; 16 - термопара; 17 - разделительный экран; 18 - смесь полисилоксановой жидкости с порошком окиси магния; 22 - деталь электроввода.

Рис. 8. Ячейка для высокотемпературного нагрева с комбинированным заполнением рабочего объема.

1 - сосуд высокого давления; 2 - полисилоксановая жидкость; 3, 12 - пробки; 4 - теплоизолирующий стакан; 5 - жидкое стекло; 6, 11 - керамические трубки; 7 - керамический сосуд ячейки; 8 - термопара; 9 - ампула; 10 - образец; 13 - нагреватель.

ется использование ячейки с комбинированным заполнением рабочего объема: сосуд, в котором размещен спиральный нагреватель, заполнен жидким стеклом – веществом, химически инертным по отношению к материалу нагревателя в заданном интервале температур; в остальном объеме залита полисилоксановая жидкость (рис. 8). Как видно из рисунка, набор элементов, составляющих ячейку, почти аналогичен приведенному на рис. 5. Особенностью является наличие сосуда 7 из керамики на основе окиси алюминия, в который помещается приготовленная ячейка высокого давления.

Конструкция высокотемпературного нагревателя, описанная П.П. Шамаевым и др. /1978/, позволяет проводить длительные эксперименты и использовать его многократно. Особенностью методики является размещение нагревательного элемента и термопар в изолированном от рабочей жидкости пространстве.

Электроизмерительная аппаратура для проведения термического анализа под давлением

Система электропитания нагревателя. ДТА и ПТА, а также некоторые другие методы термического анализа могут быть реализованы при близком к линейному повышению температуры в рабочей ячейке. Такой режим можно обеспечить плавным повышением напряжения в цепи нагревателя по определенной программе – в простейшем случае по линейному закону.

Нами применялись две схемы питания нагревателя.

Первая (рис. 9) – с использованием автотрансформаторов, один из которых осуществляет плавный подъем или снижение напряжения в цепи, а другой устанавливает величину предельного напряжения на цепи нагревателя и позволяет варьировать скорость нагрева.

Вторая схема (рис. 10) – с применением программного задатчика ПД-44УМ-1, модернизированного нами для расширения диапазона скорости нагрева и плавного изменения скорости вращения диска задатчика непосредственно в процессе регулирования. С этой целью механический редуктор был устранен. Двигатель, вращающий программный диск, управляется регулируемым источником импульсов /Страшун, Чернухин, 1973/. Выходной сигнал задатчика, плавно меняющийся от 0 до 5 мА, подается непосредственно на блок управления БУТ-01 тиристорного усилителя У-252, подсоединенного к нагревателю через разделительный трансформатор. Форму программного диска подбирали так, чтобы она обеспечивала близкий к линейному ход повышения температуры до 1000-1200°C.

Устройства для программного нагревания печей описаны также в работах /Берг, 1969; Топор, 1964; Алабужев, 1969/.

Измерение температуры и регистрация термических эффектов проводились различными электронными самописцами потенциометрами и усилителями отечественного производства и зарубежных фирм: Н-306, Ф116/2 (СССР); EZ-2, EZ-8, EZ-11 (СССР); Grafispot (Франция); Endim-620 (ГДР).

Электросхемы и общий вид установки ДТА под высоким гидростатическим давлением приведены на рис. 9-11.

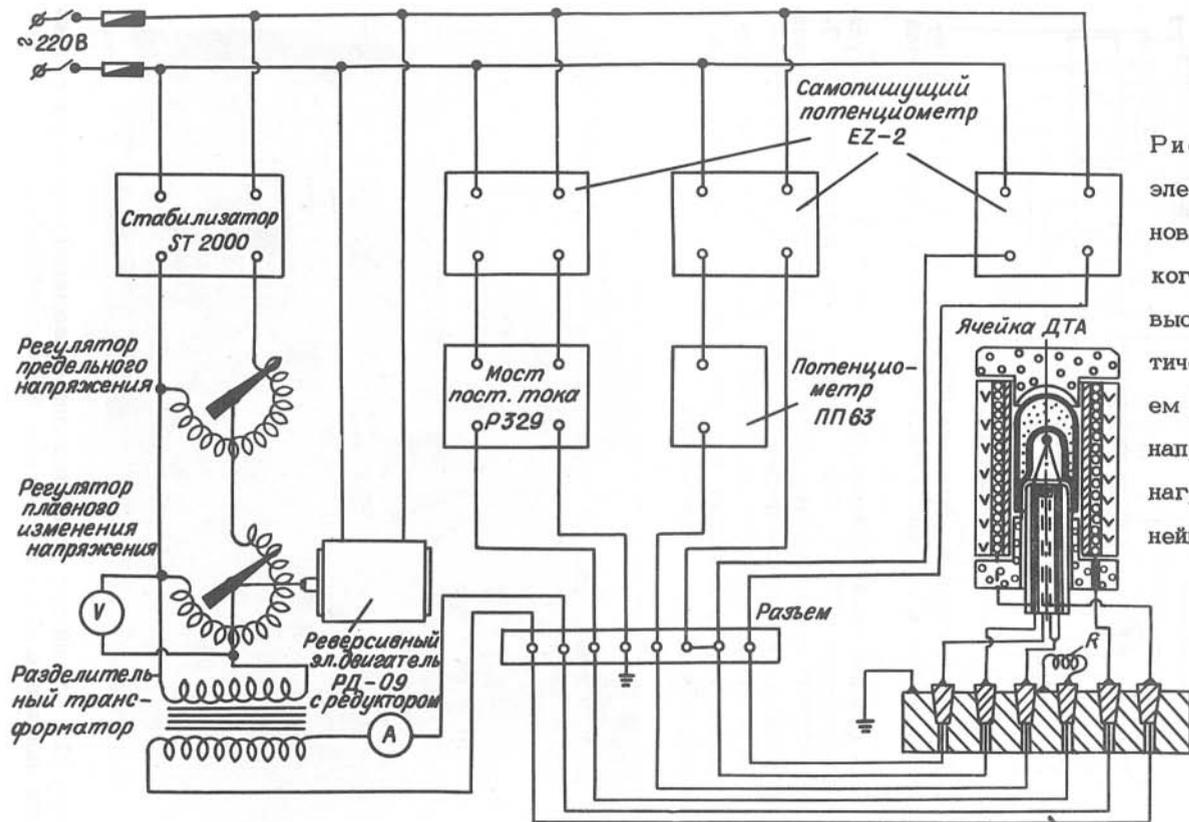


Рис. 9. Ячейка и электросхема установки для термического анализа под высоким гидростатическим давлением с повышением напряжения в цепи нагревателя по линейному закону.

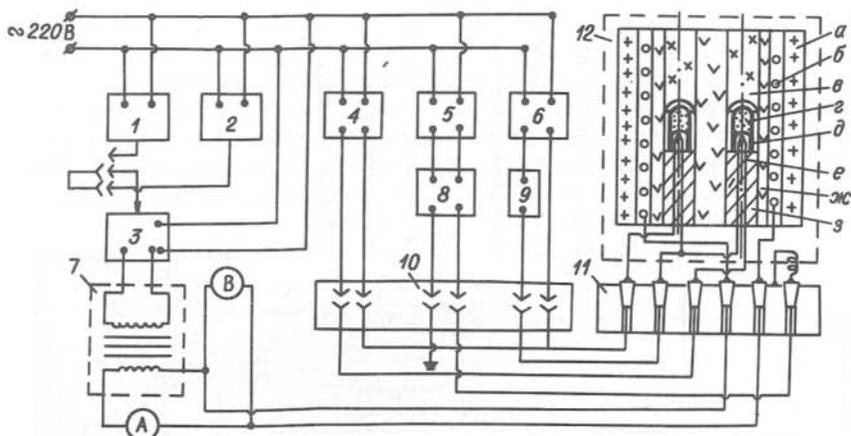


Рис. 10. Электросхема установки ДТА под высоким гидростатическим давлением с линейным повышением температуры в рабочей ячейке.

1 - программный задатчик ПД-44УМ-1; 2, 3 - блоки регулятора температуры ВРТ-3; 4-6 - самопишущие потенциометры; 7 - разделительный трансформатор напряжения; 8 - мост сопротивлений; 9 - компенсационный потенциометр; 10 - разъем; 11 - электропровод; 12 - ячейка высокого давления: а, в, ж, з - теплоэлектроизолирующие трубки и пробки; б - нагреватель; г - исследуемый образец; д - ампула; е - термопара.

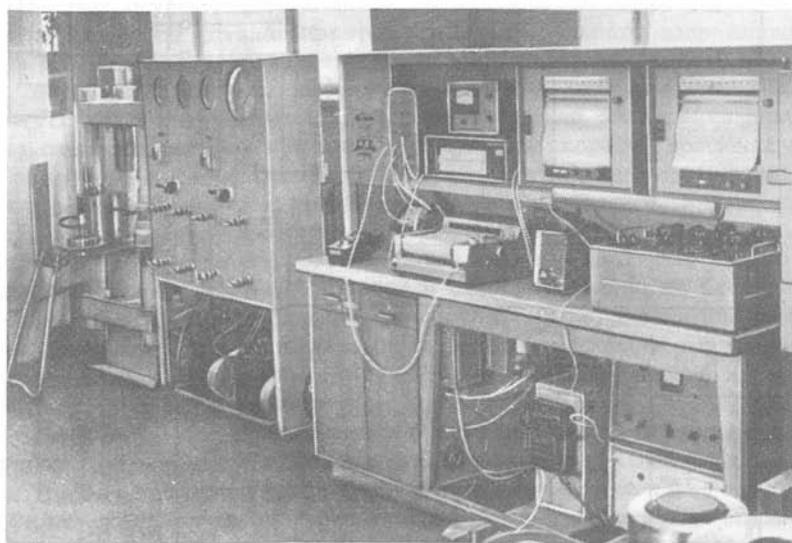


Рис. 11. Общий вид установки для термического анализа при высоких давлениях.

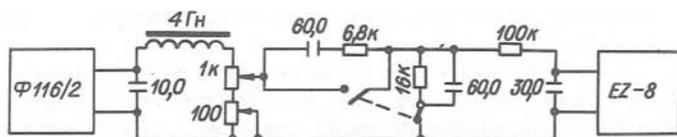


Рис. 12. Принципиальная схема регистрации кривых дифференциального и производного термического анализов.

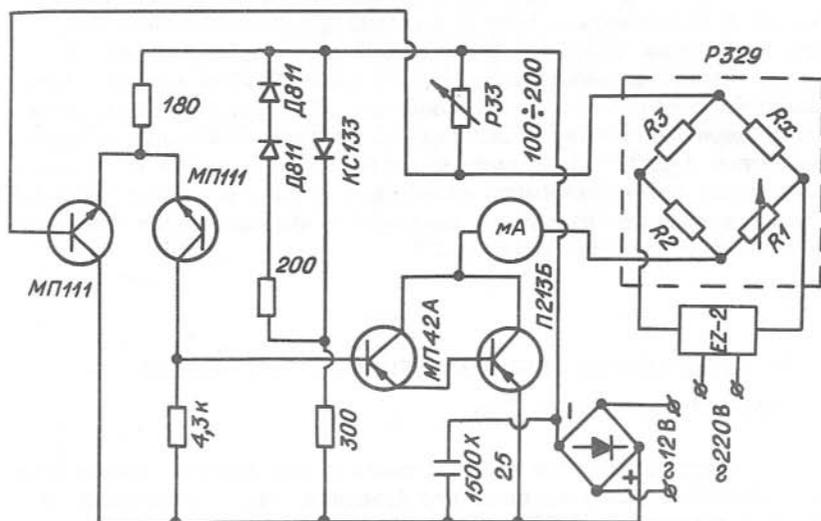


Рис. 13. Схема для измерения давления с линейной шкалой отсчета.

Нами применялась также разработанная Б.А. Алабужевым /1969/ универсальная установка дифференциального и производного термического анализа, позволяющая регистрировать кривые ДТА в координатах $\Delta T = f(\tau)$ и кривые ПТА в координатах $\frac{d\Delta T}{d\tau} = f(\tau)$, где T - разность между температурой образца и температурой среды; τ - время.

Принципиальная схема регистрации кривых ДТА и ПТА показана на рис. 12. Термо-ЭДС дифференциальной термопары усиливается фотоэлектрическим усилителем Ф116/2, дифференцируется RC-цепочкой и регистрируется автоматическим потенциометром EZ-2 (EZ-8). Для регистрации кривых ДТА из схемы с помощью тумблера исключается дифференцирующее звено.

Использование ПТА позволяет значительно повысить чувствительность записи, так как при квазистационарном режиме нагревания дифференциальная кривая идет вблизи нулевой линии. Кроме того, метод ПТА позволяет точно фиксировать особые точки на термо-

граммах, например изменение знака второй производной температуры по времени.

Измерение давления проводилось манганиновым манометром, включенным в одно из плеч четырехплечевого моста. Манганиновые манометры предварительно старились по методике, описанной Л.Л. Буровой /1969/, и градуировались по образцовым катушкам, проградуированным во ВНИИФТРИ по абсолютному манометру. Вместо обычно используемых источников питания моста – аккумуляторов и стабилизированных источников напряжения – мы применяли стабилизатор тока с выходным сопротивлением $2 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ /Грика, Ряпосов, 1969/; схема установки показана на рис. 13. При использовании моста постоянного тока Р329 и манганинового манометра с начальным сопротивлением 100 Ом установка позволяет измерять давление с записью на диаграммной ленте с чувствительностью 1–1,5 МПа и снизить нелинейность записи по сравнению с ранее применявшимися схемами в 4 раза – от 0,6 до 0,15%. Общая погрешность измерения давления в экспериментах при высоких температурах составляла $\pm 2\%$.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 10 ГПа

Получившие широкое распространение для синтеза сверхтвердых материалов аппараты высокого давления типа "наковальня с лункой и тороидом" (НЛТ) /Яншин и др., 1966; Верещагин и др., 1973/ успешно применяются и для изучения фазовых равновесий и фазовых превращений веществ методами отжига и закалки. Эти аппараты, отличающиеся сравнительной простотой конструкции и надежностью в работе, были взяты за основу при создании описанной ниже установки для исследований при квазигидростатических давлениях до 10 ГПа и до температуры 1500°C.

Установка включает следующие основные узлы: гидравлический пресс с гидроприводом и электросхемой управления насосами; твердофазовый аппарат высокого давления типа НЛТ; ячейку высокого давления; электроизмерительную аппаратуру автоматического регулирования и регистрации температуры в ячейках высокого давления.

В установке применен стандартный гидравлический пресс ДО-043, разработанный ВНИИМЕТМАШ и изготовленный Рязанским заводом кузнечно-прессового оборудования. Усилие прессы 2000 т, подштамповое пространство 530x440 мм, ход поршня 70 мм. Гидропривод и электрическая схема управления насосами прессы были модернизированы нами с учетом лабораторных условий использования. В трех режимах работы прессы – ручном, полуавтоматическом и наладочном – схема позволяет производить плавный подъем и опускание поршня главного цилиндра, регулировать скорость хода поршня, поддерживать заданное давление в течение длительного времени, осуществлять аварийную защиту.

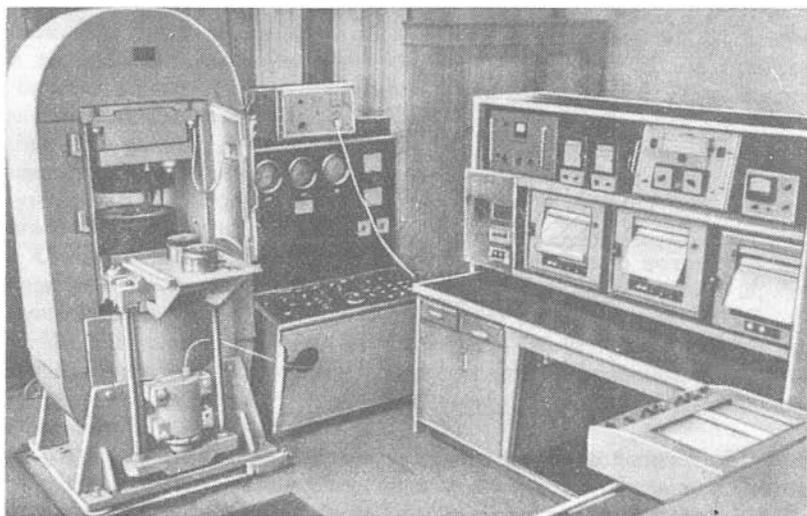


Рис. 14. Общий вид установки для исследования при квазигидростатических давлениях до 10 ГПа.

Общий вид установки квазигидростатического давления приведен на рис. 14.

Устройство и принцип действия твердофазового аппарата типа НЛТ

Схема твердофазового аппарата показана на рис. 15. Аппарат имеет две матрицы (наковальни) 8, скрепленные поддерживающими кольцами 5 и втулками 7, и две опорные плиты 2 с твердосплавными вставками 3.

Матрицы изготавливались из твердого сплава ВК-6 и имеют внешний диаметр 48 мм, высоту 26 мм и диаметр рабочей лунки 13 мм. Отшлифованные по наружному диаметру и с торцов, противоположных рабочему, матрицы вставлялись с натягом 0,02 – 0,03 мм во втулку 7 с технологическим хвостовиком, имеющую угол конической поверхности 1° и длину 42–45 мм. Собранные таким образом втулка и матрица запрессовывались в поддерживающие кольца с натягом 0,7–0,8 мм по диаметру. Технологический хвостовик втулки сторцовывался на токарном станке так, чтобы ее торец был на 0,1–0,15 мм ниже опорного торца матрицы. Втулка 7 и поддерживающее кольцо 5, имеющие диаметр 65 и 170 мм соответственно, изготовлены из сталей марок 45ХН2МФА, 5ХНМ или 40Х2НМА и закалены до твердости HRC 47...48 и 39...41 соответственно. Для увеличения прочности поддерживающие кольца автофретировались нами методом конусного клина /Секоян и др., 1969; Ряпосов, 1978/.

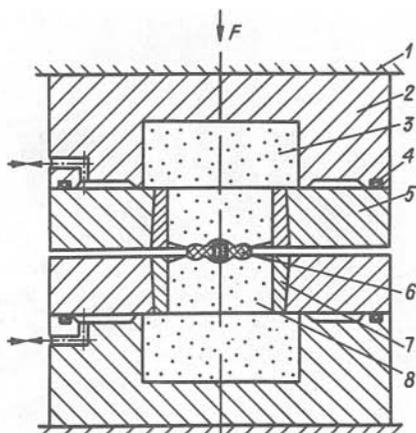


Рис. 15. Твердофазовый аппарат типа "наковальня с лункой и то-роидом".

1 - опорная плита пресса; 2 - обойма; 3 - твердосплавная вставка; 4 - резиновое кольцо; 5 - поддерживающее кольцо; 6 - ячейка высокого давления; 7 - втулка; 8 - матрица.

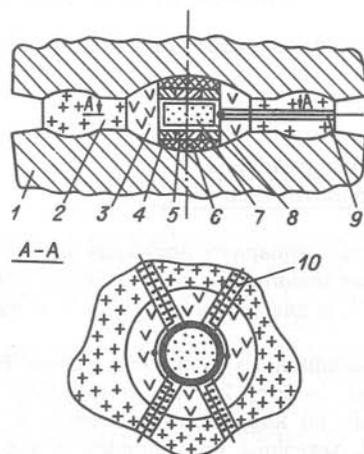


Рис. 16. Ячейка высокого давления с комбинированным нагревателем.

1 - матрица; 2 - антиэкструзионное кольцо из спрессованного литографского камня; 3 - контейнер из пирофиллита; 4 - кольцо из графита; 5 - диск из пирофиллита; 6 - диск из графита; 7 - образец; 8 - ампула-нагреватель; 9 - термопары; 10 - спираль, намотанная вокруг термопарных электродов.

При изготовлении твердосплавных матриц нами применялось изостатическое прессование, методика которого описана в работе /Машков, Грицай, 1968/. Предварительно спрессованные в стальной

пресс-форме заготовки из ВК-6 после первого спекания при 700°C помешались в тонкую резиновую оболочку и подвергались последующей допрессовке жидкостью под давлением 0,5–0,6 ГПа в специально изготовленной бомбе с диаметром камеры 65 мм. Применение этой методики позволило существенно повысить качество деталей; равномерно распределенная по объему плотность обеспечивала сохранение геометрической формы при усадке во время спекания, резко уменьшилось количество брака, повысились стойкость и предел прочности на сжатие.

Опорные плиты аппарата имеют твердосплавную вставку 3 диаметром 60 мм и высотой 30 мм из сплава ВК-8 и обойму 2, изготовленную из стали 5ХНМ и закаленную до твердости HRC 40...42. Вставка запрессована в обойму с натягом 0,4 мм по диаметру и сжата между опорными плитами прессы усилием, на 20–30% превышающим рабочее. В кольцевых канавках обоймы установлены резиновые кольца 4.

Охлаждение аппарата осуществляется проточной водой, которая подается в полость между опорной плитой и поддерживающими кольцами через отверстие в обойме 2.

Конструкции ячеек высокого давления

Нами использовалось несколько конструкций рабочих ячеек, применявшихся в зависимости от поставленных задач. Изображенная на рис. 16 ячейка высокого давления предназначена для создания равномерного температурного поля в образце. Применение комбинированного нагревателя, состоящего из графитовых деталей – колец 4 и дисков 6 и двух вставленных друг в друга металлических стаканов (обычно изготавливавшихся из платины), одновременно являющихся ампулой для образца, значительно уменьшало вертикальный градиент температуры, характерный для обычных трубчатых нагревателей и составляющий при 1000°C около 100–200 К/мм. По данным измерений трех одновременно введенных термопар, спаи которых помещались в центре образца, в его верхней части и на периферии, максимальные градиенты в образце при 1000°C не превышали 15–20°C.

Как показали наши прямые эксперименты, измерение температуры термопарой, подсоединенной встык к нагревателю, может привести к значительным погрешностям в оценке температур (до 20% при диаметре электродов 0,3 мм) за счет теплоотвода по термопаре. При исследовании сухих систем термопара, заключенная в керамическую трубку, вводилась внутрь нагревателя – ампулы с образцом. Для гидротермальных опытов, когда сверление ампулы недопустимо, мы применяли способ измерения температуры, когда термоэлектроды термопары укладывались по образующей нагревателя и электрически изолировались от него /Рясов и др., 1975; Киркинский и др., 1978/ (см. рис. 16).

Проведенные нами измерения показали, что, если длина изотермического участка у термоэлектродов термопар превышает 3–4 мм, ошибка за счет теплоотвода по электродам (при диаметре 0,3 мм) составляет не более 5–8°C.

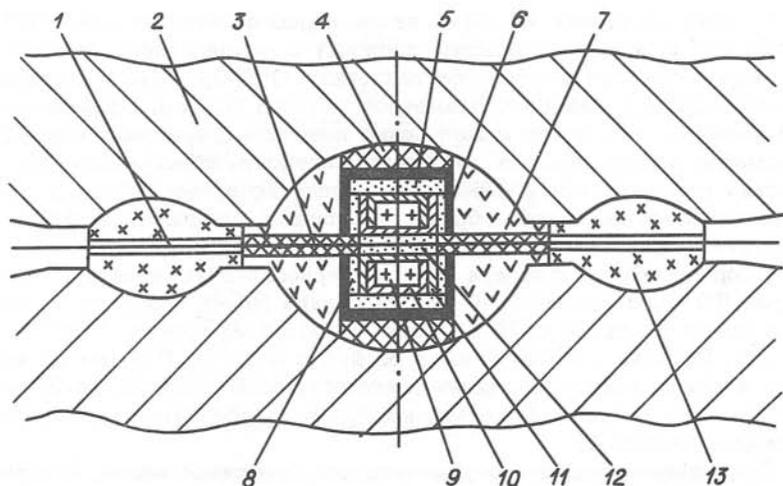


Рис. 17. Ячейка высокого давления с графитовым нагревателем.

1 - термопара; 2 - матрица; 3 - керамическая трубка; 4 - электроввод; 5, 8, 12 - электроизолирующие прокладки и втулка; 6 - нагреватель; 7 - контейнер; 9 - исследуемое вещество; 10, 11 - металлические стаканы; 13 - антиэкструзионное кольцо.

Ряд экспериментов проведен в ячейках высокого давления с использованием конструкции нагревателя, предложенного Р.А. Ишбулатовым и Ю.А. Литвиным /1976/, который, по данным авторов, обеспечивает градиент температур в образце, не превышающий 10°C .

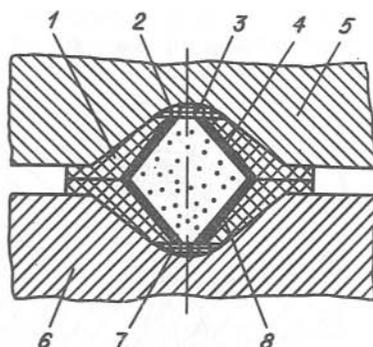
На рис. 17 изображена наиболее часто использовавшаяся нами конструкция ячейки высокого давления с графитовым нагревателем, обеспечивающая более высокую стойкость матриц при температурах выше $1200-1300^{\circ}\text{C}$ благодаря применению электроввода 4 с высоким омическим сопротивлением и низкой теплопроводностью. Внутри нагревателя мы обычно помещали две ампулы с образцами или образцом и буферной смесью (см. ниже). Ампулы для образцов состоят из двух металлических стаканов 10 и 11, вставленных один в другой и опрессованных в стальной пресс-форме. Ампулы изолировались от нагревателя и термопар деталями из талька или пирофиллита - втулкой 8 и прокладками 5 и 12. Контейнер 7 изготовлен из пирофиллита, антиэкструзионное кольцо 13 - из спрессованного литографского камня на бакелитовой связке.

Использование различных материалов для деталей 7 и 13 позволяет получить оптимальную эпюру напряжений на рабочих торцах матриц и обеспечить более надежную и стабильную работу при высоких температурах.

На рис. 18 изображена ячейка высокого давления с нагревателем, состоящим из двух конусов, сочлененных большими основаниями и с помощью контактных электровводов подсоединенных к нако-

Рис. 18. Ячейка высокого давления с усеченными полыми конусами.

1 - контейнер из упругоэластичного теплоэлектроизолирующего материала; 2, 7 - токоподводы; 3 - образец; 4, 8 - усеченные полые конусы из графита или металла; 5, 6 - наковальни.



вальням /Киркинский, Ряпосов, 1979/. При такой конструкции тепловод через наковальни компенсируется увеличением плотности тока в нагревателе в зонах, прилегающих к наковальням, за счет уменьшения его сечения. Подбором угла конуса можно добиться снижения градиента в образце до заданной величины. Другим преимуществом данной конструкции по сравнению с вышеописанными является более эффективное использование ячейки высокого давления при нагреве, т.е. больший размер образца.

В ряде аппаратов с твердой средой, передающей давление, зависимость давления в образце от приложенного усилия имеет вид кривой с насыщением, т.е. при высоких давлениях увеличение усилия не приводит к заметному возрастанию давления в испытуемом образце и тратится на повышение напряжений в запирающих прокладках. К таким аппаратам относятся все разновидности широко используемых наковален с углублениями, многопуансонные аппараты и т.д. Кроме того, превращения в испытуемом образце под давлением, происходящие с уменьшением объема, также приводят к снижению уровня давлений при заданном усилии. Другой существенный недостаток твердофазовых аппаратов - негидростатичность давления в рабочей ячейке, проявляющаяся в зависимости величин давления от направления и положения датчика в рабочей ячейке.

Для устранения этих недостатков в рабочую ячейку вблизи исследуемого вещества целесообразно помещать вещество с положительным объемным эффектом плавления и известной зависимостью температуры плавления от давления, точка плавления которого при заданном давлении лежит ниже, чем температура опыта /Киркинский, 1980, 1982/. В качестве такого вещества могут использоваться: галогениды - NaCl , NaBr ; карбонаты - Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 ; сульфаты - Na_2SO_4 , K_2SO_4 ; эвтектические смеси - $\text{NaCl} + \text{NaF}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ и т.д. Это вещество может быть помещено между двумя коаксиально расположенными трубами нагревателя, внутренняя из которых одновременно служит контейнером для образца, или ок-

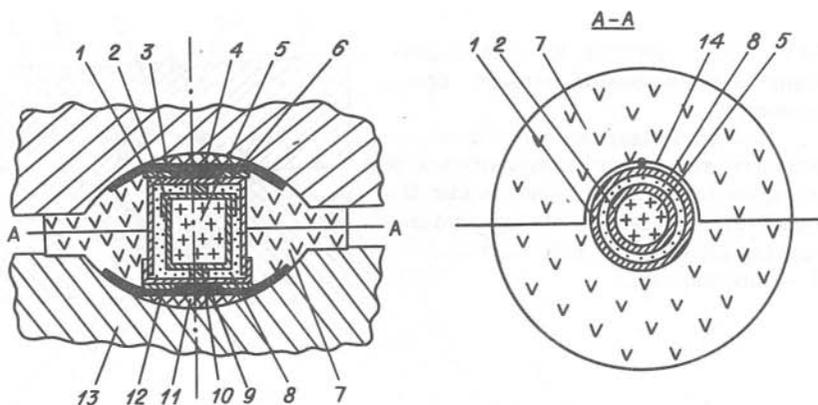


Рис. 19. Вариант конструкции ячейки высокого давления с использованием эффекта плавления.

1, 2 – внешняя и внутренняя оболочки нагревателя; 3, 12 – токоподводы; 4, 9 – диски из электропроводного материала; 5 – образец; 6 – изолирующая прокладка; 7 – контейнер; 8 – вещество с положительным объемным эффектом плавления; 10 – крышка нагревателя; 11 – прокладка из электроизолирующего материала с низкой теплопроводностью; 13 – матрица; 14 – термопара.

ружать ампулу с исследуемым образцом (рис. 19). Давление повышается вначале при комнатной температуре, а затем включается нагрев. Увеличение объема при плавлении буферного вещества приводит к возрастанию давления, действующего на образец. Это возрастание тем больше, чем большую долю составляет это вещество от общего объема рабочей ячейки и чем больше объемный эффект плавления. С помощью термопары (см. рис. 19) можно фиксировать момент плавления (еще лучше, если удастся ввести две термопары и соединить их по дифференциальной схеме) и по известной кривой плавления определять давление при температуре, близкой к температуре опыта.

Регистрация давления будет особенно точной, если используемое вещество имеет обратимый полиморфный переход с известной зависимостью температуры превращения от давления, отличающейся от наклона кривой плавления. Измеряя разницу температур двух термических эффектов такого вещества, можно с высокой точностью определить величину давления при высоких температурах. В том случае, если выбранное вещество не имеет полиморфного перехода в нужной области температур или тепловой эффект перехода мал, вблизи от спая термопары можно поместить кусочки металлов, инертных к данному веществу, например золото, серебро или медь. Разница температур плавления металлов между собой и с температурой плавления вещества (например, соли) дает возможность оценить величину давления в требуемом интервале температур.

Таким образом, применение вышеописанного метода позволяет одновременно решить три задачи: повысить уровень давлений при данном усилии, создать гидростатические условия и измерить давление при высокой температуре.

Аппаратура автоматического регулирования температуры и регистрации фазовых переходов в ячейках высокого давления

Электрическая схема нагрева и автоматического регулирования температуры в ячейках высокого давления показана на рис. 20. Температура задается и регулируется с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3 (блоки И-102, Р-111 и У-252). Плавный выход в режим обеспечивается реверсивным двигателем РД-09 с четырехступенчатым редуктором от прибора КЭП-12У. В режиме дистанционного управления регулятора ВРТ-3 температура в ячейке высокого давления с точностью $\pm 3^{\circ}\text{C}$ может поддерживаться фазочувствительным усилителем УМ-109. Нагреватель включен в цепь питания через пятиступенчатый трансформатор ОСУ-40/0,5.

Регистратор температуры образца – самопишущий потенциометр ЕЗ-2. Высокоомный вход потенциометра (200 кОм) позволяет использовать одну термопару в качестве регулирующей и регистрирующей.

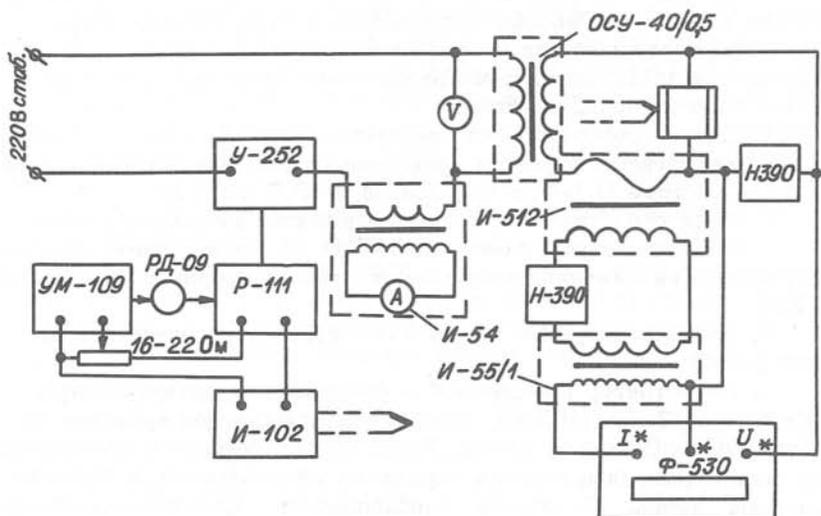


Рис. 20. Электрическая схема нагрева и измерения температуры и мощности, потребляемой нагревателем в аппаратуре типа "накопитель с лункой и торондом".

При приближенном методе измерения и контроля температуры устанавливают зависимость показаний термометра, введенной в ячейку высокого давления, от потребляемой мощности. С этой целью в схему включены однофазный ваттметр электронной системы Ф-530 и два универсальных потенциометра Н-390 (через измерительные трансформаторы тока И-512 и И-55/1). Построение зависимости температуры от потребляемой мощности в серии градуировочных опытов позволяет в дальнейшем оценивать температуру даже при вышедшей из строя термопаре с точностью $\pm 5\%$, что в опытах по синтезу фаз в ряде случаев оказывается достаточным.

Регистрация калибровочных точек в камерах высокого давления обычно осуществляется путем автоматической записи изменения абсолютного значения электросопротивления реперного вещества /Ступаков, 1968/. Данный способ регистрации давления имеет ряд недостатков, затрудняющих возможность реализовать высокую чувствительность записи. В результате больших изменений геометрических размеров деталей ячейки высокого давления, изменения контактного сопротивления, особенно в начальный момент нагружения, в измерительной цепи происходят большие колебания электрического сопротивления, создающие неустойчивый характер работы регистрирующих приборов. При использовании датчиков, состоящих из нескольких последовательно соединенных реперов, для достоверной фиксации фазовых переходов в каждом из них регистрацию необходимо осуществлять при разной чувствительности измерения, что в практическом отношении часто создает неудобства.

Нами использовалась методика калибровки аппарата по давлению путем записи производной изменения электросопротивления реперного вещества /Ряпосов, Киркинский, 1971; Ряпосов и др., 1981/ по следующей схеме: датчик сопротивления \rightarrow мост сопротивления \rightarrow дифференцирующее звено \rightarrow регистратор кривых производной сопротивления датчика.

1. Датчик сопротивления представляет собой набор последовательно соединенных отрезков проволоки из материала реперных веществ диаметром 0,1–0,3 мм, длиной от 0,5 до 3 мм.

2. Мост сопротивления одинарно-двойной, постоянного тока, Р329. Питание моста – током 300–500 мА от любого источника постоянного напряжения, например от стабилизаторов ВС-26, Б5-2.1 и т.п.

3. Дифференцирующее звено – RC-цепочка с постоянной времени равной 1,5 с.

4. Регистратор производной – самопишущие потенциометры EZ-8, EZ-11 (ЧССР), имеющие максимальную чувствительность 100 мкВ на всю шкалу. Такой чувствительности достаточно для регистрации большинства переходов, используемых в качестве реперных точек. В случае необходимости чувствительность записи можно увеличить, применив в качестве усилителя микровольт-микроамперметр Ф116/2, обеспечив его выход RC-фильтром для защиты от переменной составляющей.

Принципиальная схема регистрации производной изменения электросопротивления реперного вещества или его абсолютного значения

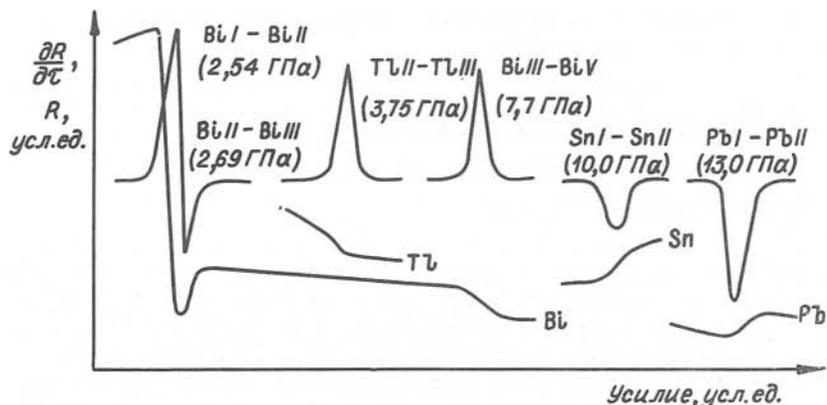


Рис. 21. Кривые записи производной изменения электросопротивления реперных веществ: Bi, Tl, Sn и Pb.

Чувствительность записи перехода Bi I - Bi II примерно в 25 раз выше, чем для остальных фазовых превращений. Для сравнения приведены кривые сопротивления тех же реперов, полученные обычным методом.

аналогична изображенной на рис. 12. Конструкция RC-фильтра, установленного на выходе фотоусилителя Ф116/2, дифференцирующего звена, а также интегрирующей цепочки описана Б.А. Алабужевым /1969/.

На рис. 21 приведена типичная кривая записи производной изменения сопротивления датчика, набранного из отрезков висмутовой и талливой проволоки диаметром 0,1-0,3 мм, общей длиной около 3 мм, в аппарате типа "наковальня с лункой" (первые четыре пика). По данной методике нами регистрировались также скачки сопротивления датчиков из олова (10 ГПа) и свинца (13 ГПа) на специально сконструированном многоступенчатом аппарате.

Преимущества описанного способа регистрации калибровочных точек в камерах высокого давления следующие.

1. Более высокая чувствительность по сравнению с записью абсолютного значения сопротивления. Применение чувствительного потенциометра, а также включение в схему микрольт-микроамперметра Ф 116/2 позволяет уверенно фиксировать изменения сопротивления до $1 \cdot 10^{-5}$ Ом.

2. Более точная фиксация момента наибольшей скорости превращения, которая соответствует максимуму или минимуму производной. Начало и конец полиморфного перехода также регистрируются с повышенной точностью.

3. Возможность регистрации весьма больших изменений абсолютного значения сопротивления (на несколько порядков).

4. Возможность регистрации небольших скачков электросопротивления на фоне значительного, но плавного изменения сопротивления датчика.

5. Возможность регистрировать фазовые превращения при быстром повышении давления.

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ И ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

При построении линий фазовых равновесий методом термического анализа для соединения или смеси проводили несколько серий экспериментов (3–5 и более). В каждой серии термографирование осуществлялось с интервалом по давлению 0,05–0,2 ГПа. Результаты экспериментов в каждой серии обрабатывались методом наименьших квадратов для получения аппроксимированной линии фазового превращения в $P - T$ -координатах. При сравнении результатов разных серий экспериментов, как правило, выявлялась некоторая систематическая ошибка в измерении температур фазовых переходов, которая в ряде случаев достигала 10–15°C.

Главная причина этого заключалась в том, что в каждой серии опытов детали ячейки высокого давления изготавливались и монтировались заново. Проведенный нами анализ показал, что выявленная систематическая ошибка обусловлена следующими факторами: 1) наличием неконтролируемого градиента температур в местах крепления термоэлектродов термопар к конусам электропровода; 2) отклонением значений термо-ЭДС термопар от табличных данных; 3) изменением температурного поля ячейки при деформации ампулы с исследуемым веществом; 4) изменением условий теплоотвода в зависимости от качества теплового контакта термопары и ампулы. Кроме того, не исключена возможность взаимодействия материала термоэлектродов с жидкостью, передающей давление, особенно при длительных экспериментах, что может привести к изменению электрофизических свойств термопары.

Для исключения систематической ошибки в значения температур, полученные в каждой серии опытов, вводились соответствующие поправки. Поправки определялись путем сравнения значения температуры фазового превращения, определенной путем экстраполяции аппроксимированной линии равновесия к атмосферному давлению, со значением температуры этого превращения, полученным по справочным данным или в ходе специально проведенных исследований.

Повторная обработка результатов всех опытов по методу наименьших квадратов с учетом введенных поправок выявляет сравнительно высокую воспроизводимость проведенных экспериментов. Среднеквадратичное отклонение опытных значений температур от результирующей кривой не превышало $\pm 2^\circ\text{C}$, т.е. относительная погрешность измерений температур плавления и обратимых, быстро протекающих полиморфных переходов при высоких давлениях составила менее 0,5%. Погрешность измерения гидростатического давления при этих фазовых переходах, по нашим оценкам, составляла $\pm 1,5$ МПа.

Построение линий равновесия большинства полиморфных превра-

шений халькогенидов, взаимные переходы между которыми происходят медленно (от десятков минут до 4 ч), осуществлялось методом отжига и закалки. В предполагаемом интервале давлений и температур проводилась серия экспериментов с выдержкой образцов при фиксированной температуре и давлении с длительностью, определенной по рекогносцировочным кинетическим экспериментам.

Температурный режим в ячейках поддерживался средствами тепловой автоматики с точностью $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Давление же в ходе опыта несколько изменялось в результате прогрева компримируемого объема и выгорания полисилоксановой жидкости. Поэтому изменение давления в ходе опыта составляло $\pm(20-30)$ МПа. В опытах одновременно закладывались образцы фаз высокого и низкого давления. Необходимым и достаточным доказательством принадлежности точки с данными P-T-параметрами к полю соответствующей модификации было сохранение ее кристаллической структуры после отжига и закалки и переход в эту модификацию другой из фаз данного соединения.

Линии равновесия модификаций строились методом последовательных приближений. Ограничением точности их построения были не только погрешности в определении температуры и давления (см. выше), но и резкое замедление скоростей взаимного перехода модификаций вблизи линии равновесия, особенно при пониженных температурах.

Таким образом, реальная погрешность определения параметров равновесного превращения полиморфных модификаций с низкими скоростями взаимного перехода составляла до $\pm 0,2$ ГПа по давлению и до $\pm 5-10^{\circ}\text{C}$ по температуре.

Методика построения линий равновесия фазовых превращений в твердофазовых аппаратах принципиально аналогична приемам, применяемым при использовании аппаратов гидростатического давления. Однако точность измерения параметров в аппаратах типа НЛТ существенно ниже.

Выше отмечалось, что проблема измерения температуры и давления в аппаратах твердофазового давления значительно сложнее, чем в гидростатических аппаратах. Это связано прежде всего с меньшей величиной рабочих камер и значительными градиентами температур и давлений в рабочей ячейке.

Особую трудность в аппаратах типа НЛТ представляет точное измерение давлений в высокотемпературных экспериментах. Методика измерения давления в аппаратах этого типа при нагреве сводится к калибровке ячейки высокого давления по какому-либо фазовому переходу, изученному в интервале давлений и температур, в котором предполагается проводить исследование. В качестве реперных обычно используют кривую фазового превращения кварц - коэсит (для давлений 2-5 ГПа) и линию равновесия между коэситом и стишовитом (для давлений 5-10 ГПа). Ю.А. Литвиным и Р.А. Ишбулатовым /1975/ и Р.А. Ишбулатовым /1977/ показано, что измерение давления в аппаратах типа "наковальня с лункой" и НЛТ может быть осуществлено с погрешностью $\pm 0,1$ ГПа.

Ввиду сложности строгой стандартизации конструкций и деталей

ячеек высокого давления, различий исследуемого вещества и стандарта по физическим свойствам (главным образом сжимаемости) реальная погрешность измерения давления при высоких температурах в массовых экспериментах составляет 0,3–0,5 ГПа. Такая точность может быть достаточна в опытах по синтезу новых фаз высокого давления и для предварительной оценки области их устойчивости.

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ

$A_2B_3^{VI}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С помощью аппаратуры и методик, описанных в главе 2, проведено систематическое исследование всех халькогенидов VB подгруппы типа A_2B_3 : As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 - при гидростатических давлениях до 2–3 ГПа, а для некоторых соединений при квазигидростатических давлениях до 5–10 ГПа. В тех случаях, когда при высоких давлениях и температурах наблюдался распад соединений, были частично изучены области бинарных систем, например $As-Te$ и $Bi-Se$. В связи с тем, что сульфид и селенид мышьяка являются типичными стеклообразователями (см., например, /Романовский, Тарасов, 1960/), получены данные о зависимости температур размягчения стекол от давления.

Ниже приводятся результаты экспериментальных исследований этих соединений при высоких давлениях.

ХАЛЬКОГЕНИДЫ МЫШЬЯКА

В качестве исходных веществ при исследовании использовались стекло стехиометрического состава As_2S_3 , приготовленное из особо чистых мышьяка марки В-4 и серы марки А-2 с содержанием примесей менее 0,01%, и природный аурипигмент из Лухумского месторождения (Грузинская ССР). Состав аурипигмента в пределах точности химического и рентгеноспектрального анализа соответствует стехиометрическому. По данным рентгеноспектрального анализа, в исследованном образце присутствует Sb (0,9%). Полуколичественный спектральный анализ показал незначительные примеси Ca , Mg , Na (сотые доли процента), Si , Al , Fe , Cu (тысячные доли процента), Pb , Ag , Bi (<0,0001%). Рассчитанная нами дебаеграмма хорошо согласуется с приведенными в литературе данными /Минералы, 1960; Berry, Thomson, 1962/.

Селенид и теллурид мышьяка получены пиросинтезом из элементов особой чистоты: мышьяка марки В-4 (содержание примесей менее 0,01%), селена для выпрямителей (чистота 99,992%) и теллура марки Т-А1 (основные примеси: $Se < 0,01\%$, $S < 0,05\%$, $Na < 0,01\%$).

Стехиометрические количества элементов, помещенных в эвакуированные кварцевые ампулы, нагревались по специальной программе до температуры на 100°C выше точки плавления синтезируемого соединения, а затем отжигались в субсолидусной области 10–30 сут.

Сульфид мышьяка

Исследования проводились методом ДТА при гидростатических давлениях до 2,5 ГПа на установке, описанной в главе 2. Кривые нагревания и охлаждения записывались по 2–3 раза через интервалы давления 0,1–0,2 ГПа, вначале при последовательном повышении давления, а затем при его снижении. Во избежание взаимодействия с полисилоксановой жидкостью, передающей давление, образцы во всех случаях помещались в заваренные металлические ампулы, футерованные силикатным стеклом. Специфической трудностью при исследовании As_2S_3 и As_2Se_3 была их сильно выраженная склонность к стеклообразованию при охлаждении расплава, что позволяло установить точку плавления в каждом опыте лишь при одном значении давления. Впоследствии удалось, не доводя плавления веществ до конца, получать серию точек плавления в одном опыте. При построении линии полиморфного перехода As_2S_3 температура до плавления не поднималась. Скорость подъема и снижения температуры составляла 1 – 2 К/с.

На термограмме исходного сульфида мышьяка, снятой в запаянной кварцевой ампуле, кроме пика плавления при 307°C , обнаруживается слабый эндотермический эффект при $170\text{--}175^{\circ}\text{C}$. Термические эффекты в этой области отмечались еще в работе В.А. Бородавского /1906/. При визуальном наблюдении обнаруживается, что при температуре около 170°C исходный ярко-желтый образец изменяет окраску на темно-красную и сохраняет ее, если температура поддерживается постоянной в интервале от 170 до 300°C . При охлаждении ниже 170°C желтая окраска вновь восстанавливается, однако становится более тусклой и приобретает зеленоватый оттенок. Были сделаны попытки закалить высокотемпературную форму As_2S_3 :

нагретые образцы, запаянные в ампулах и не закрытые, быстро опускались в воду и жидкий азот. Ни в одном случае сохранить высокотемпературную красную модификацию не удалось – переход совершался, как только образец охлаждался.

Результаты исследования при высоких гидростатических давлениях приведены на рис. 22. При низких давлениях точка плавления довольно быстро возрастает с давлением (при атмосферном давлении $dT / dP = 160 \text{ К/ГПа}$), далее этот рост становится медленнее.

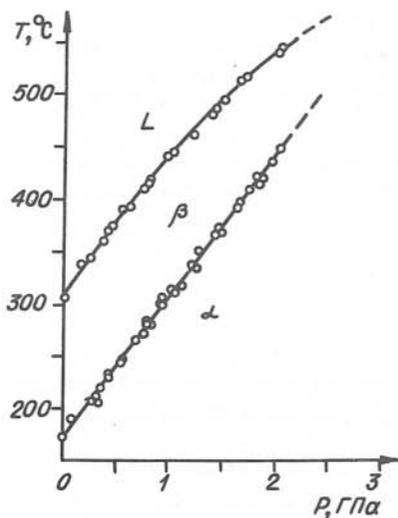


Рис. 22. Фазовая P - T-диаграмма сульфида мышьяка As_2S_3 .

α - аурипигмент; β - красная полиморфная модификация; L - расплав.

Температура полиморфного перехода практически линейно растет с давлением. Уравнение линии равновесия двух полиморфных модификаций имеет вид: $t = 170 + 140P$, где t - температура, °C; P - давление, ГПа.

Можно приближенно оценить тепловой и объемный эффект перехода сульфида мышьяка из α -модификации (аурипигмент)

в красную β -форму¹⁾. Для этой цели сравнивались площади эффектов плавления и полиморфного перехода на термограмме, снятой при атмосферном давлении. Площадь эффекта полиморфного перехода приблизительно в 8 раз меньше, чем площадь эффекта, отвечающего плавлению. Принимая для $\Delta H_{пл}$ значение $28,7 \pm 1,2$ кДж/моль, полученное в работе /Mayers, Felty, 1970/, находим, что энтальпия перехода $\alpha-As_2S_3$ в высокотемпературную β -модификацию составляет приблизительно 3,6 кДж/моль, а энтропия перехода $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = 8$ Дж/(моль·K). По установленному нами наклону кривой плавления, dT/dP , определяем, что увеличение объема при $\alpha-\beta$ -превращении примерно $1,17$ см³/моль, или около 2%.

1) При обозначении полиморфных модификаций веществ, в том числе и для сульфида мышьяка, к сожалению, нет единообразия. В работах, в которых фазы получают при кристаллизации из расплавов, в особенности для металлических сплавов, первые буквы греческого алфавита присваиваются наиболее высокотемпературным фазам, а в минералогической литературе - низкотемпературным, т.е. как правило, устойчивым в земной коре при низких температурах и давлениях. Минералогическая традиция, на наш взгляд, более логична, так как при открытии новых модификаций не требует переименования уже известных. Именно это произошло при открытии высокотемпературной красной модификации сульфида мышьяка В.А. Бордовским /1906/, обозначение " α " которой вошло в справочники /Справочник химика, 1963/ и было использовано нами в первых работах /Киркинский и др., 1967/. Название $\alpha-As_2S_3$ следует оставить за сульфидом мышьяка со структурой аурипигмента - минерала, известного с древних времен.

Малые величины изменения энтропии, энтальпии и объема при фазовом переходе аурипигмента в высокотемпературную модификацию, а также полная обратимость превращения и невозможность заделки высокотемпературной модификации позволили предположить, что кристаллические структуры обеих фаз отличаются незначительно, во всяком случае, координационное число атомов мышьяка в β -форме, по всей видимости, также должно быть равно трем; α - β -превращение в As_2S_3 могло быть связано также с электронным переходом без изменения кристаллической структуры.

Для получения непосредственных структурных данных было проведено рентгенографическое исследование высокотемпературной β -модификации. Рентгеновская съемка при высоких температурах проводилась на дифрактометре с высокотемпературной приставкой, сконструированной в Институте химии силикатов АН СССР. Образец помещался в платиновый держатель и нагревался электропечью. Температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 5^\circ C$. Рентгенограммы снимались на фильтрованном медном излучении. Образец для исследования насабливался лезвием бритвы, что уменьшало текстурирование при набивке в углубление держателя. Съемка проводилась с исходного аурипигмента при нормальных условиях, затем — с того же образца при температуре выше точки перехода (190 или $260^\circ C$) и, наконец, снова при комнатной температуре. Идентичность последней дифрактограммы исходной подтвердила полную обратимость α - β -перехода и свидетельствовала о сохранении химического состава соединения. Всего было снято 8 рентгенограмм, давших аналогичные результаты /Киркинский, 1969/.

На рис. 23 приведена дифрактограмма, полученная при температуре $260 \pm 5^\circ C$, в сравнении с исходным аурипигментом, снятым при $20^\circ C$. Так как аурипигмент обладает совершенной спайностью, то, несмотря на предпринятые методические предосторожности, возможно некоторое текстурирование вещества и изменение относительных интенсивностей отдельных рефлексов. Однако ввиду того, что дифрактограммы при различных температурах снимались с одного и того же образца, эффект текстурирования не мешает обнаружению различия и сходства рентгенограмм модификаций.

Как показывают полученные экспериментальные результаты, дифрактограммы α - и β -фаз As_2S_3 весьма близки друг к другу как по расположению линий, так и по их интенсивностям, что подтверждает предположение о малом различии кристаллических структур высокотемпературной модификации и аурипигмента. При более детальном рассмотрении выявляются небольшие отличия в рентгенограммах.

Во-первых, обнаружено, что большая часть отражений смещается в область меньших углов, т.е. межплоскостные расстояния в структуре β -модификации увеличиваются по сравнению с аурипигментом. Это находится в согласии с положительным объемным эффектом α - β -превращения.

Во-вторых, появляется значительное различие в величине смещения отдельных рефлексов. Так, например, многие линии отчетливо

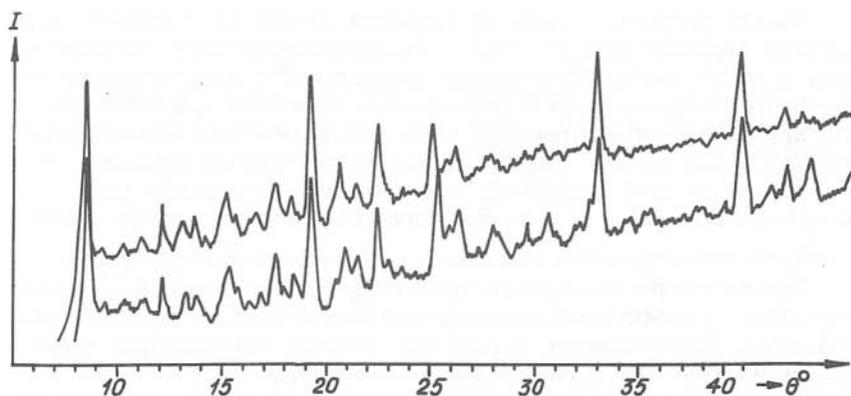


Рис. 23. Диффрактограммы α - As_2S_3 при 20°C (нижняя) и β - As_2S_3 при 260°C (верхняя). Излучение $\text{CuK}\alpha$.

смещены в сторону меньших углов, а другие – в пределах точности эксперимента – не изменяют положения. Неравномерное изменение углов отражений при превращении приводит даже к разделению некоторых из них и частичному наложению других.

В-третьих, наблюдается небольшое относительное изменение интенсивностей отдельных рефлексов.

Анализ смещений линий с различными индексами показывает, что наибольшее увеличение межатомных расстояний происходит в плоскости слоев ОКО, расстояния же между этими слоями изменяются незначительно. Все наблюдаемые отличия в дебаеграммах могут быть объяснены очень небольшим искажением структуры и некоторым увеличением межплоскостных расстояний. Столь малые по величине изменения в кристаллической структуре имеют место даже при отсутствии фазового перехода, если коэффициенты термического расширения по различным кристаллографическим осям различны. Таким образом, общий характер кристаллического строения α - и β -модификаций As_2S_3 сходен.

В области гидростатических давлений до 3,0 ГПа и температур от 300 до 700°C при выдержке 2 ч исходное стекло As_2S_3 не раскристаллизовалось, но изменило цвет на темно-красный. Аурипигмент в этой области также не претерпевал фазовых превращений.

В опытах, проведенных при 3,5–4,0 ГПа и 600°C в течение 30 минут в квазигидростатических условиях, исходное стекло состава As_2S_3 частично раскристаллизовывалось. Образовавшиеся мелкие желтые кристаллики по внешнему виду и рентгенограмме соответствовали аурипигменту.

При давлениях 5–6 ГПа после 5–10-минутной выдержки при температуре 800 – 1400°C и последующего охлаждения со скоростью 100 К/мин были получены темно-красные радиально-лучистые крис-

таллы с совершенной спайностью, выросшие перпендикулярно стенкам нагревателя. В тех случаях, когда исходное вещество не изолировалось от графитового нагревателя силикатным или кварцевым стеклом, кристаллы имели темно-красную окраску, с повышением максимальной температуры опыта цвет их становился темно-коричневым.

Микроскопически образец однороден, цвет светло-серый. Отражательная способность несколько ниже, чем у исходного стекла и аурипигмента. Двотражение заметно без иммерсионных жидкостей. Эффекты анизотропии сильные: от светло-красного с голубоватым оттенком до темно-красного, имеются внутренние желто-красные рефлексы. Видны трещины спайности в двух направлениях под косым углом друг к другу. Образцы, синтезированные без изоляции от графитового нагревателя, в скрещенных николях проявляют анизотропию в темно-голубых тонах.

В табл. 1 приводятся дебаеграммы полученной нами /Киркинский и др., 1974/ модификации высокого давления и фазы, синтезированной в работе Н.В. Тимофеевой и др. /1972/. Как видно из таблицы, многие межплоскостные расстояния близки, однако различия рентгенограмм довольно значительны. Не совпадают интенсивности линий. Целый ряд рефлексов в области небольших углов отражения с довольно высокими относительными интенсивностями (до 10), полученных авторами цитированной работы, отсутствует на рентгенограммах наших образцов. Это никак не может быть связано с качеством наших рентгенограмм, так как в области больших углов на них зафиксировано значительно большее число рефлексов. Не исключено, что β -модификацией As_2S_3 в работах Н.В. Тимофеевой и др. /1970а, 1972/ названа смесь новой полиморфной формы сульфида мышьяка и какой-то неидентифицированной фазы. Заметим, кстати, что название " β -модификация" для сульфида мышьяка было использовано еще В.А. Бородовским /1906/. Описанная фаза высокого давления ни по рентгенограмме и свойствам (устойчивость в метастабильном состоянии), ни по положению на $P - T$ -диаграмме не соответствует α - и β -модификациям As_2S_3 . В связи с этим мы будем называть эту фазу ε -модификацией As_2S_3 .

Измеренная микрометодом плотность ε - As_2S_3 составляет $3,46 \pm 0,02$ г/см³. Плотность аурипигмента по литературным данным /Минералы, 1960/ равна $3,47$ г/см³; по нашим определениям она составляет $3,45 \pm 0,02$ г/см³. Таким образом, плотности ε - As_2S_3 и аурипигмента (α - As_2S_3) в пределах погрешности измерений не отличаются. В том случае, если поля устойчивости α - и ε -фаз граничат в какой-либо области $P - T$ -диаграммы между собой, линия равновесия между ними должна быть почти параллельной оси давлений.

В том же интервале давлений (5-6 ГПа) при температурах 600-650°C было получено светло-красное полупрозрачное вещество с сильным блеском. Отражательная способность несколько выше,

Таблица 1. Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности рефлекса (I/I_0) фазы ϵ - As_2S_3 в сравнении с β - As_2S_3 по данным работ Н.В. Тимофеевой и др. /1970а, 1972/. Излучение CoK_{α} , $\lambda = 0,179021$ нм, камера РКД-57,3

Но- мер	ϵ - As_2S_3		β - As_2S_3		β - As_2S_3	
	/Киркинский и др., 1974/		/Тимофеева и др., 1970а/		/Тимофеева и др., 1972/	
	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$
1	30	6,28	-	-	-	-
2	50	5,62	100	5,564	50	5,629
			100	5,239	35	5,238
3	70	5,09	50	5,100	90	5,055
			-	-	20	4,889
			20	4,726	20	4,746
4	30	4,60	-	-	20	4,660
			70	4,260	30	4,253
5	20	4,14	-	-	-	-
6	50	3,58	10	3,592	50	3,580
			-	-	30	3,360
7	10	3,31	10	3,303	-	-
8	50	3,17	30	3,166	30	3,161
			-	-	25	2,970
9	100	2,90	10	2,919	70	2,920
			5	2,831	20	2,830
			30	2,747	75	2,742
			-	-	60	2,701
10	80	2,64	20	2,669	100	2,666
11	20	2,61	15	2,615	70	2,615
12	40	2,52	10	2,561	20	2,540
			10	2,463	25	2,448
13	30	2,35	10	2,400	-	-
14	30	2,15	10	2,169	20	2,158
15	30	2,10	10	2,107	25	2,102
16	20	1,962	-	-	-	-
17	30	1,916	-	-	-	-
18	10	1,876	-	-	-	-
19	60	1,759	10	1,760	25	1,759
20	20	1,730	-	-	-	-
21	20	1,687	-	-	-	-
22	50	1,652	-	-	15	1,659
23	40	1,593	-	-	-	-
			-	-	15	1,460
24	10	1,437	-	-	-	-
25	20	1,357	-	-	-	-
26	10	1,223	-	-	-	-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности рефлексов (I/I_0) фазы δ -As₂S₃.

Излучение CoK α , $\lambda = 0,179021$ нм, камера РКД-57,3

Номер	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$	Номер	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$	Номер	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$
1	1	7,78	18	1	2,35	35	1	1,541
2	4	7,14	19	2	2,29	36	3	1,513
3	2	4,76	20	5	2,18	37	4	1,477
4	1	4,57	21	5	2,09	38	3	1,464
5	9	4,31	22	3	2,04	39	3	1,438
6	5	4,02	23	3	2,01	40	3	1,408
7	5	3,90	24	3	1,985	41	2	1,387
8	1	3,70	25	2ш	1,938	42	2	1,348
9	3	3,55	26	1	1,880	43	1	1,252
10	1	3,35	27	6	1,846	44	1	1,234
11	5	3,16	28	6	1,805	45	1	1,206
12	4	3,04	29	4	1,755	46	2	1,181
13	3	2,98	30	3ш	1,703	47	2	1,143
14	10	2,87	31	4	1,666	48	2	1,130
15	9	2,69	32	3	1,603	49	2	1,094
16	1	2,50	33	1	1,597	50	1	1,068
17	3	2,40	34	1	1,566	51	1	1,055
						52	1	1,019

Примечание. ш - широкая линия.

чем у ξ -As₂S₃, и практически не отличается от аурипигмента, но по сравнению с последним отсутствует желтый оттенок. Двухотражение слабое. Цвета анизотропии - от светло-оранжевого до темно-красного с голубым оттенком. Есть желто-красные внутренние рефлексы. Дебаеграмма (табл. 2) отличается от известных модификаций As₂S₃ и не содержит линий мышьяка, серы, As₂S₅, а также β - и γ -модификаций AsS. Полученное вещество далее мы будем называть δ -фазой сульфида мышьяка.

Для выяснения состава ξ - и δ -фаз был проделан микрорентгеноспектральный анализ нескольких образцов, результаты которого приведены в табл. 3. Результаты однозначно свидетельствуют о том, что обе фазы в пределах точности определений соответствуют исходному составу.

Как ξ -, так и δ -фазы имеют области равновесного существования при высоких давлениях. Так, ξ -As₂S₃ была получена при охлаждении расплава сульфида мышьяка, при отжиге аурипигмента и δ -As₂S₃, при кристаллизации стекла As₂S₃ под давлением 5-6 ГПа и при температурах выше 700°C. Фаза δ -As₂S₃ образуется при тех же давлениях из аурипигмента, из ξ -As₂S₃

Таблица 3. Результаты рентгеноспектрального анализа фаз высокого давления сульфида мышьяка As_2S_3

Фаза	Краткая характеристика фазы	Параметры синтеза				Содержание элементов, %				
		Исходное вещество	Материал ампулы	Давление, ГПа	Максимальная температура, °C	Без поправок			В пересчете на 100%	
						As	S	Сумма	As	S
δ	Светло-красные полупрозрачные кристаллы вблизи границы с аурипигментом	Аурипигмент	Пирекс	5,0	600	59,91	40,53	100,44	59,64	40,36
ϵ	Темно-красные радиально-лучистые кристаллы	"	Кварц	5,0	1500	61,59	38,89	100,48	61,29	38,71
ζ	Темно-красные радиально-лучистые кристаллы	Стекло As_2S_3	Графит	5,5	1500	60,20	39,27	99,47	60,54	39,46
η	Темно-красная мелкокристаллическая масса	Аурипигмент	Пирекс	5,0	800	61,69	39,82	101,51	60,77	39,23

Таблица 4. Соответствие обозначений полиморфных модификаций As_2S_3

Dana, 1896	Бородовский, 1906; Справочник химика, 1963	Тимофеева и др., 1972	Обозначения в данной работе
α	β	α	α
-	α	?	β
-	-	β	ϵ
-	-	γ	-
-	-	-	δ

а также при раскristализации стекла сульфида мышьяка в температурном интервале 600–700°C. В свою очередь α - As_2S_3 (аурипигмент) был получен из δ - и ϵ -модификаций и при кристаллизации стекла при $t > 600^\circ C$ в области давлений 3,5–6 ГПа. В ряду модификаций α - δ - ϵ каждая последующая является более высокотемпературной по сравнению с предыдущей.

Сравнение рентгенограмм синтезированных фаз со всеми известными халькогенидами VB подгруппы, а также их модификациями, полученными при высоких давлениях, показало отсутствие структурного подобия. Нами не было получено γ -модификации As_2S_3 , существование которой отмечается в работе Н.В. Тимофеевой и др. /1972/.

Ввиду того что при обозначении модификаций сульфидов мышьяка нет однозначности, в заключение приведем таблицу соответствия фаз, известных ранее и полученных в данной работе (табл. 4).

Селенид мышьяка

Селенид мышьяка - As_2Se_3 , синтезированный по описанной в начале данной главы методике, закристаллизовался в виде сплошного слитка темно-серого, почти черного цвета. На поверхности и в пустотах образовались сферолиты диаметром до 2 мм. Основная масса вещества представляет собой тонкозернистый агрегат из бес-

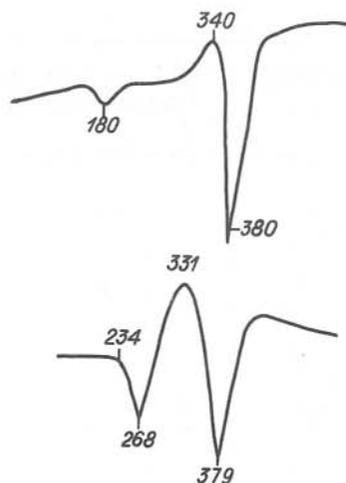


Рис. 24. Дифференциальные кривые нагревания исходного селенида мышьяка, α - As_2Se_3 (верхняя кривая) и β -модификации As_2Se_3 (нижняя кривая).

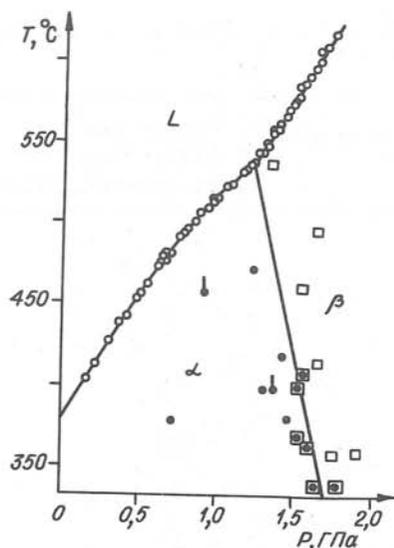


Рис. 25. Фазовая P-T-диаграмма селенида мышьяка As_2Se_3 . ● - α -модификация сохранилась при отжиге; ● - α -модификация образовалась при отжиге β -фазы; □ - β -модификация образовалась при отжиге α -фазы; □ - обе модификации сохранились при отжиге в течение 2 ч; L - расплав.

порядочно ориентированных зерен размером 0,02-0,05 мм. Цвет серый, с фиолетовым оттенком; блеск металлический. Кристаллы в основной массе вытянуты в одном направлении. При недостаточном времени отжига образуется темное полупрозрачное стекло с яркореалиновыми внутренними рефлексамии. В стекле хорошо видны отдельные кристаллические сферолиты.

Твердость синтезированного селенида мышьяка 2 - 2,5 (царапается медной иглой). Имеется хорошо выраженная спайность в двух направлениях. Образец полируется быстро, но на поверхности остаются царапины. Хорошо проявлены эффекты анизотропии: от светло-серого до темно-серого. При николях, скрещенных под острым углом, наблюдаются синеватые оттенки. Цвет кристаллов белый, с голубоватым оттенком. Отражательная способность довольно низкая (ниже, чем у мышьяка); двуотражение слабое, в иммерсии проявлено значительно лучше.

На кривой ДТА при нагреве (рис. 24) имеется слабый эндотермический эффект при 180°C, который связывается с началом размягчения стекла (см., например, /Дембовский, 1962/). Перед эн-

доэффектом плавления при 380°C отмечается небольшой экзотермический пик при 340°C . Кристаллизации, даже при очень медленном охлаждении, не наблюдается. На кривых повторного нагрева можно видеть только начало эндотермического процесса размягчения стекла.

Рентгенограмма синтезированного продукта свидетельствует об отсутствии в соединении исходных компонентов и по расположению и интенсивностям линий аналогична дебаеграмме сульфида мышьяка - минерала аурипигмента ($\alpha - \text{As}_2\text{S}_3$), но с большими межплоскостными расстояниями. Об изоструктурности этих соединений сообщалось ранее /Вайполин, Порай-Кошиц, 1960; Дембовский, Вайполин, 1964/. Оба вещества имеют моноклинную решетку, пространственная группа $2P_1/n$. Параметры $\alpha - \text{As}_2\text{Se}_3$: $a = 1,2053$, $b = 0,9890$, $c = 0,4277$ нм; $\angle\beta = 90^{\circ}28'$.

Результаты опытов по исследованию селенида мышьяка под давлением приведены на рис. 25. Начальный наклон кривой плавления равен 160 К/ГПа. Температура плавления до $0,6 - 0,7$ ГПа возрастает почти линейно с увеличением давления, затем намечается уменьшение dT/dP до 78 К/ГПа при $1,2$ ГПа. При дальнейшем повышении давления наклон кривой резко возрастает до 170 К/ГПа, образуя на кривой равновесия жидкость - твердое излом с координатами $P = 1,23$ ГПа, $t = 538^{\circ}\text{C}$ /Киркинский, Якушев, 1968, 1971/.

Точка излома интерпретирована нами как неинвариантное равновесие трех фаз: двух твердых модификаций As_2Se_3 и жидкости. Отсутствие полиморфного превращения в As_2Se_3 в обычных условиях давало основание полагать, что новая фаза образуется при высоких давлениях. Действительно, при последующем детальном изучении было установлено, что в области давлений выше $1,2 - 1,3$ ГПа образуется ранее неизвестная модификация селенида мышьяка, которую далее мы называем β -модификацией в отличие от обычной α -формы.

Уточнение линии равновесия двух фаз производилось методом отжига и закалки. Образцы исходной и полученной модификаций длительное время ($2-3$ ч) выдерживались при определенных фиксированных значениях давления и температуры. Резкое снижение температуры достигалось отключением нагревателя от сети. Скорость охлаждения составляла $100-120$ К/мин. Точки, отвечающие параметрам, при которых происходит превращение исходной α -фазы в β -модификацию и β -фазы в исходную, дают возможность установить положение линии равновесия, как это показано на диаграмме, и экстраполировать ее в область более низких температур. Она описывается уравнением $P = (1,23 + \frac{538 - t}{430 \pm 80})$ ГПа, где t выражено в градусах Цельсия. Давление, при котором должен происходить переход при комнатной температуре, составляет около $2,6$ ГПа.

Исследования показали, что обе модификации могут существовать вне поля своей устойчивости. При температурах ниже 350°C

переход настолько затруднен, что выдержки 2–3 ч оказывается недостаточно даже для частичного превращения. Аналогичное явление имеет место и при более высоких температурах (400–410°C) вблизи фазовой границы; в то же время уже при 360°C, но при некотором удалении от границы, α - β -переход протекает полностью за время около 3 ч. При более высоких параметрах (535°C и 1,3 ГПа), т.е. в непосредственной близости от кривой ликвидуса, превращение происходит быстрее чем за 10–15 мин.

При нагревании в запаянной кварцевой ампуле до 300°C происходит полный переход модификации высокого давления в исходную, что свидетельствует об аналогичности состава обеих кристаллических модификаций. На кривой ДТА β -фазы при атмосферном давлении (см. рис. 24) проявляется хорошо выраженный эндотермический эффект при 268°C, вероятно обусловленный плавлением метастабильной β -модификации; экзотермический подъем при дальнейшем повышении температуры, по всей видимости, связан с кристаллизацией стабильной α -формы As_2Se_3 , о чем свидетельствует четкий пик плавления при характерной для этого соединения температуре – 379°C. Эндотермический эффект на кривой нагрева исходной фазы, связанный с началом размягчения стекла при 180°C, не имеет своего аналога при нагревании β -модификации As_2Se_3 .

Полиморфный переход в селениде мышьяка сопровождается значительным объемным эффектом. Плотность, измеренная по методике, описанной в работе М.М. Василевского /1960/, и классическим пикнометрическим способом, для α - As_2Se_3 равна 4,79 г/см³, а для β - As_2Se_3 – 5,21 г/см³, что в пересчете на 1 моль соответствует разнице объема 6,36 см³, или 8,1%.

Обычно β -модификация получается при отжиге в субсолидусной области в виде мелких, беспорядочно ориентированных кристалликов темно-серого цвета. Микроскопически продукт синтеза однофазен. При полировке β - As_2Se_3 царапается значительно меньше, чем исходная α -форма. Твердость β -фазы 2,5 – 3,0 по шкале Мооса. Двойников и отчетливой спайности не наблюдается. Отражающая способность выше, чем у исходной модификации. Двуотражение заметное, характерен кремовый оттенок. Цвета анизотропии от светло-коричневого до зеленовато-серого. Внутренние рефлексы отсутствуют даже в очень тонких сколах.

Основным методом идентификации полиморфных модификаций As_2Se_3 было рентгеновское исследование. Фазовый анализ проводился путем съемки дебаеграммы на фильтрованном кобальтовом излучении в камерах РКД – 57,3 и по дифрактограммам на медном излучении (табл. 5).

Рентгенограмма продукта, полученного при высоких давлениях, не содержит линий ни одной из модификаций мышьяка и селена и резко отличается от рентгенограмм соединений, известных в системе As – Se: $AsSe$ /Дембовский, 1962/ и α - As_2Se_3 .

На рис. 26 изображены штрих-диаграммы α - и β -модификаций селенида мышьяка.

Таблица 5. Экспериментальные (d/n , эксп.) и расчетные (d/n , расч.) межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов (I/I_0) модификации β -As₂Se₃.

Излучение CoK α , $\lambda = 0,179021$ нм, камера РКД -57,3

Номер	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$ (эксп.)	$d/n \cdot 10, \text{нм}$ (расч.)	hkl
1	2	3	4	5
1	2	5,21	5,20	201
2	1	4,09	3,97	202
3	1	3,10	3,10	003
4	1	3,05	3,05	40 $\bar{1}$
5		2,87	2,87*	11 $\bar{2}$,310
6		2,83	2,82	40 $\bar{2}$
7	10ш	2,78	2,79	112,31 $\bar{1}$
		2,69	2,69	311
8		2,70	2,72	203
		2,69	2,69	311
9	2	2,38	2,37	312,403,11 $\bar{3}$
10	8	2,165	2,167	403,510,313
11	1	2,145	2,141	51 $\bar{1}$,204
12	3ш	2,048	2,042	313
13	3ш	2,10	2,117	601
			2,076	511,60 $\bar{2}$
14	1	2,015	2,019	51 $\bar{2}$
			1,938	602
15	3	1,942	1,933	114
16	1	1,902	1,912	512
			1,865	020
17	9ш	1,865	1,854	005,314
18	1	1,836	1,837	51 $\bar{3}$,
			1,828	021
			1,719	513
19	6	1,696	1,693	710,71 $\bar{1}$
			1,685	22 $\bar{2}$
20	1	1,664	1,664	800,80 $\bar{1}$
21	6	1,646	1,643	514
22	1	1,583	1,597	023
			1,591	421
23	8	1,559	1,564	405
			1,555	42 $\bar{2}$,712
24	2	1,536	1,536	20 $\bar{6}$
			1,530	514
25	1	1,524	1,524	802,80 $\bar{3}$
			1,515	422
26	4	1,425	1,412	804
27	4	1,408	1,402	224,621

Окончание табл. 5

1	2	3	4	5
28	1	1,359	1,358	406
29	2	1,343	1,344	911,622
			1,324	007, 60 $\bar{6}$
30	1	1,314	1,315	025
			1,302	804,71 $\bar{5}$
31	1	1,278	1,278	207
			1,270	40 $\bar{7}$
			1,253	11 $\bar{7}$
32	1	1,244	1,242	820,82 \bar{I}
33	2	1,227	1,233	31 $\bar{7}$
			1,221	913,606
34	3	1,204	1,197	330
35	6	1,195	1,193	33 \bar{I}
			1,186	10.03
36	1	1,184	1,184	22 $\bar{6}$,80 $\bar{6}$,
			1,179	822,82 $\bar{3}$
37	2	1,159	1,153	11.10. \bar{I} \bar{I}
				914
38	3	1,150	1,146	11.12,426
39	3	1,133	1,130	10.05
40	3	1,128	1,125	530,823
41	4	1,109	1,104	53 $\bar{2}$
42	2	1,099	1,096	607,517
			1,091	12.01
43	5	1,079	1,080	62 $\bar{6}$

* d/n (расч.) для двух или большего числа отражений усреднялись, если они отличались менее чем на 0,0005 нм; рефлексы 5-8 почти сливаются в одну широкую линию (ψ).

Нами была предпринята попытка определить параметры элементарной ячейки и тип кристаллической структуры новой модификации. Решение этой задачи чрезвычайно осложнялось отсутствием монокристаллов и низкой симметрией этой фазы. Последовательно сравнивая с известными типами кристаллических структур соединений типа A_2B_3 , мы обнаружили наибольшее сходство рентгенограмм β - As_2Se_3 и α - As_2Te_3 . Структура последнего соединения была расшифрована в работе /Carron, 1963/. Она имеет моноклинную ячейку с параметрами $a = 1,4339$, $b = 0,4006$, $c = 0,9873$ нм; $L\beta = 95^\circ$. Исходя из предположения об изоструктурности β - As_2Se_3 и α - As_2Te_3 , нам удалось проидентифицировать все линии новой модификации селенида мышьяка и в первом приближении определить параметры структуры. Они оказались равны-

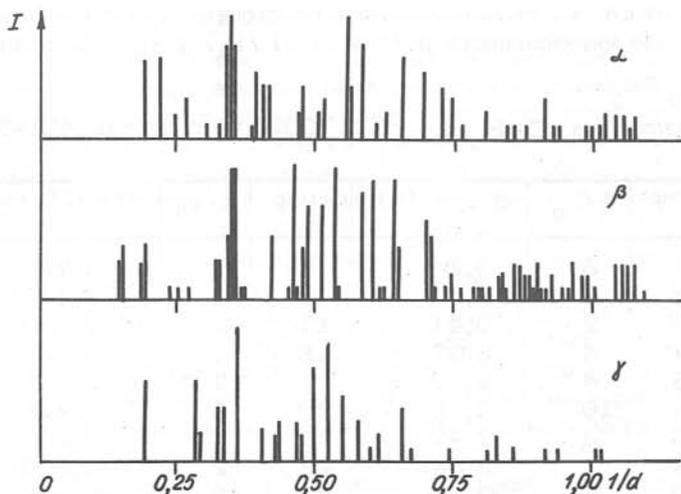


Рис. 26. Штрих-диаграммы α -, β - и γ -полиморфных модификаций As_2Se_3 .

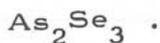
ми: $a = 1,337 \pm 0,003$, $b = 0,373 \pm 0,005$, $c = 0,331 \pm 0,003$ нм; $\angle \beta = 95 \pm 2^\circ$. Пространственная группа - $C2/m$, такая же, как у $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$.

В отличие от структуры исходного $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ (см., например, / Вайполин, 1965/), в котором все атомы металлов находятся в вершинах тригональных пирамид, т.е. в тройной координации, в кристаллической структуре $\beta\text{-As}_2\text{Se}_3$, изоструктурной $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$, половина атомов мышьяка имеет уже шестерную координацию в виде слегка искаженного октаэдра. Описание структуры $\beta\text{-As}_2\text{Se}_3$ приведено в главе 4.

Рассчитанный объем элементарной ячейки $\beta\text{-As}_2\text{Se}_3$ составляет $0,4625 \text{ нм}^3$, а рентгеновская плотность - $5,55 \text{ г/см}^3$. Расхождение с экспериментальной плотностью $0,24 \text{ г/см}^3$, что очень близко к разнице между $\rho_{\text{эксп}}$ и $\rho_{\text{рентг}}$ для $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ ($0,22 \text{ г/см}^3$); для последнего плотность определялась многократно, разными авторами, а параметры определены с большой точностью. По всей вероятности, низкая реальная плотность обеих модификаций селенида мышьяка связана с чрезвычайной трудностью кристаллизации этого соединения и сохранением повышенного числа дефектов структуры, характерных для стекла As_2Se_3 .

Действительно, как было показано в работах А.А. Вайполина и Е.А. Порай-Кошица /1960, 1963/, в стеклах халькогенидов мышьяка сохраняется в основных чертах слоисто-цепочечное строение, характерное для структур кристаллических фаз.

Таблица 6. Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности рефлексов (I/I_0) γ -модификации



Излучение CoK_{α} , $\lambda = 0,179021$ нм; камера РКД-57,3

Номер	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$	Номер	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$
1	6	5,24	15	3	1,727
2	6	3,49	16	1	1,667
3	2	3,41	17	2	1,624
4	4	3,07	18	4	1,524
5	4	2,99	19	1	1,493
6	10	2,76	20	1	1,256
7	3	2,47	21	1	1,222
8	1	2,34	22	2	1,206
9	2	2,30	23	2	1,166
10	2	2,12	24	1	1,096
11	2	2,08	25	1	1,064
12	7	2,002	26	1	1,048
13	8	1,901	27	1	0,965
14	5ш	1,822	28	1	0,992

Примечание. ш - широкая линия.

Исследование селенида мышьяка при давлениях выше 2,0 ГПа проводилось в аппарате квазигидростатического давления, описанном в главе 2. Исследуемый образец помещался в закрытую ампулу из нержавеющей стали или алюминия. Для предотвращения взаимодействия со стенками внутренняя поверхность ампул футеровалась окисью алюминия, графитом или отделялась от образца тонким листом слюды.

Опыты проводились по следующей схеме: давление поднималось до требуемой величины, температура повышалась путем увеличения силы тока до заданного значения и выдерживалась постоянной в течение 1 - 2 ч, затем производилась закалка отключением нагревателя; после охлаждения давление снижалось до атмосферного.

При давлении 3,5 - 4,0 ГПа и температуре выше 700°C была получена фаза, рентгенограмма которой (табл. 6) отличалась как от исходной α - As_2Se_3 , так и от ранее синтезированной β -фазы /Киркинский и др., 1969; Киркинский, Якушев, 1969а/. Не обнаружено было также рефлексов, соответствующих мышьяку, селену и соединению AsSe /Дембовский, 1964/. Штрих-диаграмма новой фазы в сравнении с α - и β -модификациями As_2Se_3 приведена на рис. 26. Все дебаеграммы были получены в камере РКД-57,3 на фильтрованном кобальтовом излучении. Следует отметить худшее качество рентгенограмм новой фазы по сравнению с α - и

β -фазами: линии, особенно в области больших углов, более размыты, фон повышен.

Полученный в опытах продукт имеет темно-серый цвет, слабый металлический блеск, низкую твердость. Микроскопическое изучение аншлифа показало, что синтезированное вещество является однородным и состоит из кристаллических зерен с заметной анизотропией, но с очень слабым двуотражением. В монохроматическом синем свете двуотражение, как и в иммерсии, становится отчетливее, в желтом практически исчезает. Цветовые эффекты анизотропии от бледно-коричневого до бурого. Внутренние рефлексии не проявляются. Отражательная способность несколько выше, чем у α - и β -фаз. Как показало контрольное взвешивание образца, изменение веса во время опытов не происходило, таким образом, возможность отклонения состава от стехиометрического за счет селективного улетучивания одного из компонентов исключается. Проведенный микрорентгеноспектральный анализ нескольких (10-12) произвольно выбранных кристаллических зерен полученного в опытах вещества на микроанализаторе М. С. 46 фирмы "Самеса" (Франция) показал, что составы исходного α - As_2Se_3 и продукта высокого давления совпадают с точностью до 0,1%.

Все приведенные выше факты показывают, что при высоких давлениях и температурах получена третья полиморфная модификация As_2Se_3 , которую далее мы будем называть γ -модификацией.

Получение γ -фазы было подтверждено в серии опытов при давлениях 3,5 - 4,5 ГПа и температурах 700-1000°C. Новая модификация получалась как прямым переходом в твердом состоянии, так и при кристаллизации из расплава. Для тех и других образцов была измерена плотность по методу, описанному М.М. Василевским /1960/, В.А. Кляхиным и В.Г. Якушевым /1967/. Плотность $d_{\text{эксп}}$ не зависела от способа синтеза γ -модификации и оказалась равной $4,91 \pm 0,02$ г/см³; d исходной α -формы составляет $4,79 \pm 0,02$ г/см³, а для β -фазы - $5,21 \pm 0,02$ г/см³. Таким образом, при β - γ -переходе плотность снижается на 0,30 г/см³, т.е. на 5,7%. Следовательно, линия равновесия должна иметь положительный наклон (температура β - γ -превращения будет расти с увеличением давления).

Сравнение дебаеграмм синтезированной γ -модификации As_2Se_3 и других известных халькогенидов VB подгруппы показало отсутствие у новой фазы кристаллохимических аналогов среди этих соединений. Расшифровка кристаллической структуры γ -фазы затруднена ввиду отсутствия ее монокристаллов.

Образец γ -фазы был изучен термографически. На кривой нагревания при 270°C проявился сильный экзотермический эффект, после которого наблюдался эндотермический пик плавления при 376°C (рис. 27). Рентгенограмма образца, нагретого до 300°C, полностью отвечала исходной α -модификации. Таким образом, экзотермический эффект на термограмме отвечает γ - α -переходу.

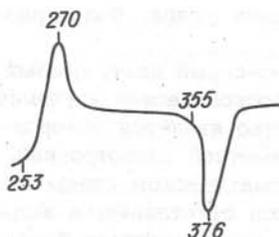


Рис. 27. Дифференциальная кривая нагревания γ -модификации As_2Se_3 .

Селенид мышьяка - As_2Se_3 относится к классу веществ с хорошо выраженной склонностью к стеклообразованию. Даже при очень медленном охлаждении расплава соединения

он застывает в виде аморфной стеклообразной массы, сохраняющейся при продолжительном отжиге. Оптимальная температура раскristаллизации стекла $330^\circ C$ /Дембовский, 1964/. При более низкой температуре ($250^\circ C$) выдержка в течение 10 сут не приводит к полной раскristаллизации, и на кривой ДТА вещества после отжига наблюдается эндозэффект, соответствующий началу размягчения стекла (T_g), и экзотермический подъем перед плавлением

(рис. 28). Несколько отличные результаты получены в работе Е.А. Школьникова /1965/. Методом измерения плотности и микротвердости отожженных образцов установлено, что при $250^\circ C$ практически полная раскristаллизация наступает уже через 100-140 сут.

Представлялось интересным исследовать изменение кристаллизационной способности As_2Se_3 и проследить изменение температуры начала размягчения халькогенидных стекол при высоких гидростатических давлениях.

Исследования проводились методом ДТА /Якушев, Киркинский, 1969/. Скорость нагрева при записи термограмм составляла 6 К/мин. При изучении линии размягчения стекла (рис. 29) образец нагревался быстрее (12 К/мин) и закаливался сразу после окончания эффекта. Линия раскristаллизации III прослеживалась по эффектам на кривых нагревания стекла, полученного закалкой из расплава. После каждого цикла давление увеличивалось на 0,10-0,15 ГПа. Для построения линии II (см. рис. 29) после записи каждой термограммы давление снижалось до 0,2 ГПа, вещество плавилось, закаливалось, и затем давление снова поднималось до нужного значения.

Кристаллический As_2Se_3 дает четкий эндотермический пик плавления при $380^\circ C$. Эффект кристаллизации при охлаждении расплава не наблюдается. При повторном нагреве вещества, охлажденного со скоростью 1-2 К/мин и большей, пик плавления отсутствует и регистрируется только эндозэффект, отвечающий T_g стекла. Незначительный эффект плавления наблюдался лишь после отжига образца при $320^\circ C$ в течение 30 мин.

Кривые нагревания стекла уже при небольших давлениях (0,2-0,3 ГПа) существенно отличаются. При температуре $330-340^\circ C$ появляется экзозэффект раскristаллизации, после которого наступает плавление. Термограмма при этом по форме аналогична термограмме частично раскristаллизованного вещества. С ростом давления

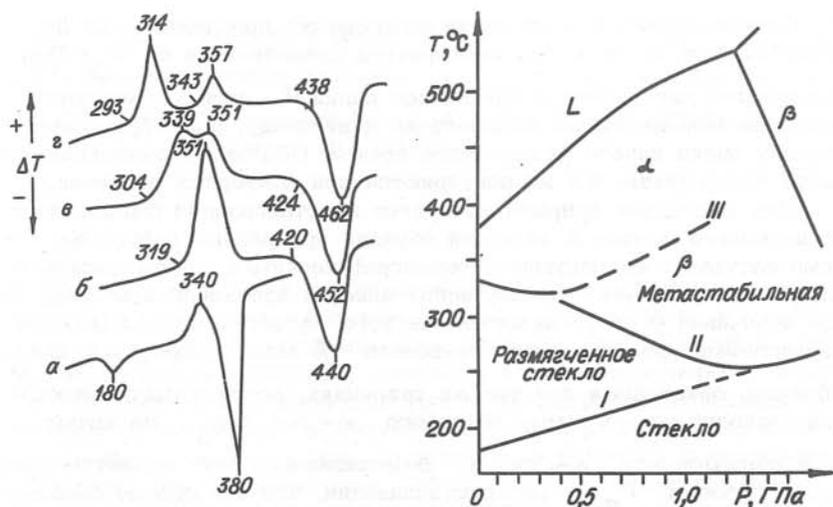


Рис. 28. Дифференциальные кривые нагревания As_2Se_3 .

а - давление атмосферное, образец отожжен при $t = 250^\circ C$ в течение 10 сут; б - $P = 450$ МПа, исходный образец закален из расплава при 400 МПа; в - $P = 560$ МПа, образец закален из расплава при 450 МПа; г - $P = 640$ МПа, образец закален из расплава при 560 МПа.

Рис. 29. Линии перехода метастабильных фаз селенида мышьяка, по данным ДТА.

I - начало размягчения стекла (T_g); II - переход стекло - β - As_2Se_3 при нагреве; III - β - α -полиморфное превращение при нагреве; L - расплав.

экзоэффект становится более сильно выраженным и разрыв по температуре между ним и пиком плавления увеличивается. Это происходит за счет увеличения температуры плавления и некоторого снижения эффекта раскристаллизации под давлением до 0,5-0,6 ГПа. При более высоких давлениях температура последнего начинает увеличиваться с наклоном, примерно соответствующим dT/dP для кривой плавления. Точное установление этой линии термографическим методом затруднено из-за нечеткости и размытости эффектов. Температура начала размягчения стекла увеличивается с ростом давления линейно до 1,0 ГПа (линия I на рис. 29).

На дифференциальных кривых нагрева стекол, полученных быстрым охлаждением расплава при малых (до 0,4 ГПа) давлениях, начиная с 0,5 - 0,6 ГПа четко фиксируется экзотермический пик (см. рис. 28, в, г), температура которого линейно уменьшается с давлением ($dT/dP = -7$ К/ГПа; линия II на рис. 29).

Отрицательный наклон линии экзотермического эффекта прослеживается до давления, при котором его температура сравнивается с T_g . При дальнейшем увеличении давления ход линии II резко изменяется, принимая положительное направление и величину, примерно равную наклону линии начала размягчения стекла. Оба экзотермических эффекта необратимы: они не повторяются при повторных нагревах.

Для выяснения природы продуктов кристаллизации было проделано несколько опытов с закалкой образца при разных давлениях и температурах с последующим термографическим и рентгеновским исследованием. В том случае, когда закалка производилась сразу после окончания первого экзотермического эффекта, кривая ДТА и дебаграмма продукта соответствовали β -модификации As_2Se_3 . Образцы, закаленные при тех же давлениях, после второго экзотермического эффекта давали термограмму исходного α - As_2Se_3 . На кривых ДТА образцов как α -, так и β -модификации нет эффектов, соответствующих T_g и раскристаллизации, что однозначно свидетельствует об отсутствии стеклообразных фаз. Таким образом, первый экзотермический эффект отвечает переходу стекло - β - As_2Se_3 , а второй (высокотемпературный) - образованию α -селенида мышьяка.

Селенид мышьяка раскристаллизовывается в метастабильную модификацию, когда исходным материалом, нагреваемым под давлением, является стекло, закаленное на воздухе или при небольших (до 0,3 - 0,4 ГПа) давлениях. При медленном охлаждении расплава при тех же давлениях в стекле успевает образоваться устойчивая α -модификация. Начиная с $0,6 \pm 0,05$ ГПа частичная кристаллизация γ - As_2Se_3 происходит при любых скоростях охлаждения расплава и на кривой ДТА повторного нагрева первый экзотермический эффект не проявляется. (Этим обстоятельством была вызвана необходимость периодического снижения давления при исследовании линии II на рис. 29).

Изменение направления линии II, вероятно, свидетельствует о резком замедлении образования кристаллической фазы при температурах ниже T_g стекла. Поэтому по мере увеличения давления раскристаллизация происходит одновременно с размягчением, поглощая его эндотермический эффект и как бы "наследуя" направление линии начала размягчения стекла (см. рис. 29).

Исследована также зависимость температуры размягчения стекла As_2S_3 от давления /Киркинский, Якушев, 1971а/ T_g для As_2S_3 растет от $180^\circ C$ при атмосферном давлении до $283^\circ C$ при $P=1,7$ ГПа. Зависимость несколько отличается от линейной: dT_g/dP с ростом давления падает от 73 К/ГПа при атмосферном давлении до 50 К/ГПа при 1,5 ГПа (рис. 30).

Проведенные эксперименты показали, что зависимости температур размягчения (стеклования) As_2S_3 и As_2Se_3 от давления почти аналогичны, при этом для обоих соединений $dT_g/dP <$

$< dT_{пл} / dP$. Исходя из близости структур и свойств стекол сульфидов и селенидов, можно ожидать, что стекла системы $As_2S_3 - As_2Se_3$ будут также повышать температуру размягчения с давлением с наклоном около 60 К/ГПа.

Теллурид мышьяка

Синтезированное по описанной выше методике соединение представляет собой хорошо оформленные кристаллы табличатого габитуса, вытянутые в одном направлении. Цвет серебристо-белый с сильным металлическим блеском, спайность в одном направлении. Вещество хрупкое, легко полируется. При микроскопическом исследовании образец однороден, отражательная способность высокая, но несколько ниже, чем у теллура. Двуотражение заметное и еще более усиливается при использовании синего фильтра. В скрещенных николях отчетливо анизотропен. Цвета анизотропии от коричневых до голубовато-синих.

Полученный сплав исследовался на гомогенность рентгенографическим, оптическим и термографическим методами. Дебаграмма вещества не содержит линий исходных компонентов и хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными для As_2Te_3 /Carron, 1963/. На некоторых термограммах веществ, полученных при атмосферном давлении в запаянных кварцевых ампулах, кроме четкого эндотермического пика плавления при $380^\circ C$ появляется незначительный эндоэффект, отвечающий температуре эвтектики между As_2Te_3 и Te ($363^\circ C$). Отсутствие этого эффекта, связанного с нарушением стехиометрии в продукте отжига, а также однородность под микроскопом служили критериями однофазности синтезированного теллурида.

Результаты исследования под давлением /Киркинский, Якушев, 1974а/ приведены на рис. 31. Начальный наклон кривой плавления составляет 110 К/ГПа; с ростом давления dT/dP постепен-

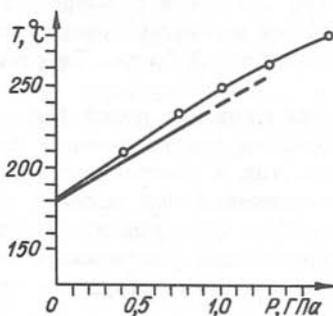


Рис. 30. Зависимость температуры размягчения (T_g) стекол As_2S_3 (верхняя кривая) и As_2Se_3 (нижняя кривая) от давления.

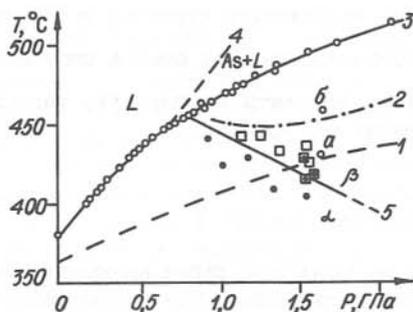


Рис. 31. Фазовая P - T-диаграмма As_2Te_3 .

o - точки плавления; ● - β -модификация перешла в исходную α -модификацию; □ - α -модификация перешла в β -модификацию; ■ - после опыта сохранились α - и β -модификации; L - расплав. Физический смысл линий 1 - 5 и точек a и б поясняется в тексте.

но уменьшается до 70-80 К/ГПа при 0,8 ГПа. При дальнейшем увеличении давления на дифференциальной кривой появляется дополнительный пик ниже температуры плавления.

Рентгенограммы образцов, закристаллизовавшихся под давлением выше 0,8 - 0,9 ГПа и затем быстро охлажденных, сильно отличались от исходных As_2Te_3 /Киркинский, Якушев, 1969б/

(табл. 7). Такой же набор рефлексов имел место для образцов, на 20-30°C не доводившихся до точек плавления при высоких давлениях. Полученные дебаеграммы не содержали линий теллура и мышьяка; другие же соединения, помимо As_2Te_3 , в системе As-Te, изученной при атмосферном давлении /Хансен, Андерко, 1962; Eifert, Peretti, 1968/, отсутствуют. Таким образом, под давлением была получена новая фаза теллурида мышьяка.

Макроскопически фаза высокого давления легко отличается от исходного теллурида более темным цветом. Среди общей мелкозернистой массы встречаются отдельные кристаллы пластинчатого вида и поликристаллические сращения размером до 1 мм. Характерной чертой полученной фазы являются совершенная спайность в одном направлении и металлический блеск. Твердость ее составляет 2-3 по шкале Мооса.

Микроскопическое исследование новой фазы в отраженном свете производилось на образцах как полученных длительным отжигом в субсолидусной области, так и предварительно расплавленных, закристаллизованных и отожженных при высоких давлениях. Получение новой фазы первым способом определялось необходимостью предотвращения возможной термической диссоциации вещества в расплаве, однако мелкозернистость продукта затрудняла его микроскопическое изучение.

Образцы, полученные путем кристаллизации из расплава под

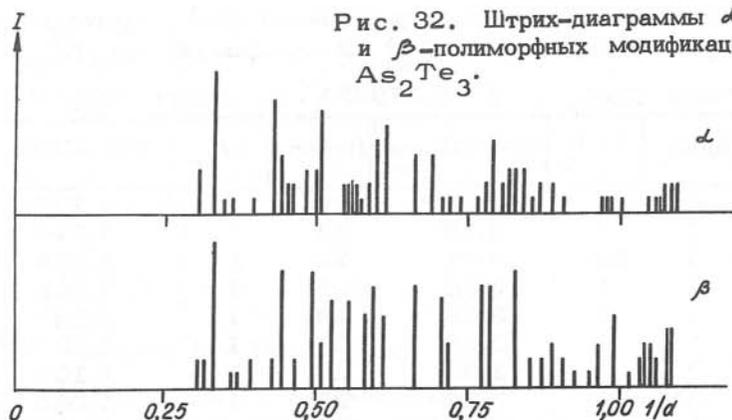
Таблица 7. Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности рефлексов (I/I_0) β -модификации As_2Te_3 .

Излучение CoK_{α} , $\lambda = 0,179021$ нм, камера РКД-57,3

Номер	I/I_0	$d/n \cdot 10$, нм	Номер	I/I_0	$d/n \cdot 10$, нм
1	1	3,28	20	7	1,294
2	1	3,18	21	7	1,274
3	10	3,01	22	7	1,206
4	1	2,78	23	1	1,169
5	1	2,68	24	1	1,142
6	1	2,55	25	1	1,122
7	1	2,32	26	1	1,101
8	9	2,26	27	1	1,065
9	1	2,13	28	1	1,049
10	9	2,026	29	3	1,034
11	1	1,968	30	4	1,008
12	4	1,912	31	1	0,9837
13	4	1,808	32	1	0,9667
14	3	1,722	33	2	0,9603
15	5	1,679	34	1	0,9515
16	8	1,637	35	1	0,9416
17	5	1,508	36	4	0,9227
18	3	1,412	37	4	0,9215
19	1	1,383			

давлением, отличались хорошей раскристаллизацией всей массы и наличием довольно крупных кристаллов. В плоскости, параллельной спайности, грани кристаллов выглядят совершенно однородными, примесей других фаз не наблюдается. Цвет белый, с легким желтоватым оттенком. Отражательная способность высокая, но ниже, чем у исходной α -модификации и теллура. Двухотражение значительно слабее, чем у α - As_2Te_3 , но становится более заметным при использовании синего монохроматора. Цвета анизотропии от светло-серого до темно-коричневого; в отличие от исходной формы отсутствуют голубые тона. Внутренние рефлексы, так же как и у исходной фазы, отсутствуют. В плоскости, перпендикулярной спайности, между отдельными чешуйками новой фазы иногда наблюдается небольшая примесь эвтектики. Появление ее, вероятно, связано с некоторым нарушением стехиометрии состава из-за взаимодействия с материалом ампулы или несовпадением состава соединения в точке плавления и в субсолидусной области подобно тому, как это имеет место в системе $Sb - Te$ / Offergeld, Cakenberghe van, 1959/. Для уточнения состава новой фазы проделан рентгеноспектральный анализ исходного As_2Te_3 и фазы высокого давления на микроанализаторе М. С. 46 фирмы "Самеса" (Франция). Химический состав обеих фаз оказался совершенно идентичным и отличался от стехиометрического не более чем на 1-2 %, что находится в пределах ошибки метода.

Рис. 32. Штрих-диаграммы α - и β -полиморфных модификаций As_2Te_3 .



Отжиг фазы высокого давления (далее мы будем называть ее β -модификацией в отличие от исходной α -формы) в запаянной кварцевой ампуле при $300^\circ C$ в течение часа привел к переходу ее в α -модификацию. На дифференциальной кривой нагревания β -фазы при нормальном давлении, кроме эндотермического пика плавления при $380^\circ C$, наблюдается экзотермический эффект β - α -перехода в интервале температур от 200 до $290^\circ C$. Дебаеграммы, полученные с образцов после отжига при $300^\circ C$ и термографического исследования, совершенно идентичны исходному теллуриду мышьяка.

Для рентгенограмм β -фазы, полученной в разных опытах, характерно существенное изменение соотношения интенсивностей отдельных рефлексов. Ввиду хорошо выраженной спайности кристаллов β -модификации можно было предполагать, что причиной этого является эффект текстурирования. Для проверки были сняты слабо растертые пластинки вещества и те же образцы, тщательно растертые в спирте и смешанные с измельченной пробкой в соотношении 1:3. Результат проверки подтвердил влияние текстуры образца на интенсивность рефлексов. На рис. 32 приведены штрих-диаграммы β -модификации и исходного α - As_2Te_3 .

Определение плотности исходного As_2Te_3 и β -фазы производилось микрометодом М.М. Василевского /1960/. Измерения показали, что разница плотностей α - и β -модификаций весьма незначительна: $6,23 \pm 0,01$ г/см³ для α -фазы и $6,25 \pm 0,02$ г/см³ для β -фазы, т.е. находится в пределах точности измерения.

Для установления областей устойчивости модификаций была проведена серия опытов по отжигу при различных давлениях и температурах с последующей закалкой отключением нагревателя. Температура от 400 - $450^\circ C$ до 80 - $100^\circ C$ падала в течение 40 - 50 с. Полиморфные α - β и β - α -переходы теллурида мышьяка происходят довольно медленно, особенно вблизи линии равновесия и при снижении температуры до $400^\circ C$ и ниже. Так, если при $465^\circ C$ и давлении $1,6$ ГПа α - β -превращение совершается за 15 мин, то при $425^\circ C$ и $1,55$ ГПа тот же переход за 45 мин происходит частично

и полностью заканчивается лишь при 4-часовом отжиге. Это исключало возможность построения линии равновесия модификаций термографическим методом. При определении полей устойчивости фаз одновременно закладывались образцы обеих модификаций, и граница между ними проводилась по результатам только тех опытов, в которых имело место превращение одной фазы в другую. Полученные точки α - β - и β - α -переходов нанесены на рис. 31. Построенная по результатам опытов линия равновесия модификаций имеет наклон -60 К/ГПа и может быть описана уравнением

$$P = 0,85 + \frac{455 - t}{60},$$

где P выражено в ГПа, а t - в градусах Цельсия.

Вычисленные координаты тройной точки: $P = 0,85 \pm 0,05$ ГПа, $t = 455 \pm 5$ °C. На кривой плавления в этой области нет резко выраженного изменения наклона. Этот факт, так же как и малый наклон линии равновесия, находится в согласии с малым различием плотностей α - и β -модификаций As_2Te_3 .

Плавление As_2Te_3 при $P > 0,7 - 0,8$ ГПа является аномальным, о чем свидетельствует появление на кривых ДТА трех дополнительных эндозффектов: двух четких, отвечающих линиям 1 и 2, и одного очень слабого - линия 4 (см. рис. 31). Эффект 1 после нескольких повторных плавок при низких давлениях исчезает.

Для выяснения природы термических эффектов и характера плавления теллурида мышьяка были дополнительно сняты термограммы ряда составов системы $As - Te$ в интервале давлений до 2,0 ГПа, а образцы, отожженные при разных параметрах, исследовались методами оптического, рентгенографического и рентгеноспектрального анализа.

Эффект 3 в общем "наследует" величину пика и ход кривой плавления As_2Te_3 при низких давлениях. Микроскопическое исследование закаленных образцов (см. ниже) показало, что на кривой 3 происходит по крайней мере частичное плавление вещества.

Для всех составов, взятых с избытком теллура относительно As_2Te_3 , линия 1 прослеживается при малых давлениях и экстраполируется на температуру эвтектики $As_2Te_3 + Te$ при $P \approx 0$. Исчезновение эффекта 1 при повторных плавках системы исходного стехиометрического состава As_2Te_3 при $P < 0,6$ ГПа свидетельствует о том, что его появление не связано с селективным удалением мышьяка.

Расположение кривой 2 в непосредственной близости от линии равновесия α - и β -модификаций наводило на мысль о связи эффекта 2 с полиморфизмом As_2Te_3 , осложненным кинетическими особенностями перехода. В этом случае можно было бы ожидать, что пик 2 будет проявляться при первом же нагреве As_2Te_3 ,

чего, однако, не наблюдается. Более того, эффект 2 отсутствует даже на кривой нагревания образца, предварительно отожженного при температуре на 10–15°C ниже линии 3 в течение 2 ч и закаленного. Дополнительные эффекты, соответствующие линиям 1 и 2, появляются лишь в том случае, если образец нагревается до температур, соответствующих линии 3.

Таким образом, плавление As_2Te_3 при давлениях выше 0,8 ГПа происходит с разложением. Разложение является равновесным процессом и сопровождается появлением эвтектики с теллуrom.

Исходя из опубликованных в литературе диаграмм состояния системы $As - Te$ / Eifert, Peretti, 1968; Дембовский и др., 1968; Вигдорович и др., 1972/, можно было предположить по крайней мере три возможных варианта разложения As_2Te_3 при плавлении под давлением:

- 1) синтектика (распад при плавлении на две жидкости);
- 2) перитектика с распадом по схеме $As_2Te_3 = As + \text{жидкость}$;
- 3) перитектика с распадом на ранее неизвестное в системе

$As - Te$ соединение и жидкость.

При высоких давлениях температура плавления состава, близкого к эвтектике $As_2Te_3 + As$, с точностью до ошибки воспроизводимости ($\pm 2^\circ C$) совпадает с температурой плавления As_2Te_3 .

Эффекты, соответствующие кривым 2 и 3 (см. рис. 31) для составов, обогащенных мышьяком относительно As_2Te_3 , отсутствуют при первом нагреве, но появляются при повторных плавках. Таким образом, эффект 2 для соединения As_2Te_3 не может быть объяснен наличием в исследуемом образце метастабильной эвтектики соединения с мышьяком, которая должна была бы появиться при синтетическом характере плавления, кристаллизуясь из жидкости, обогащенной мышьяком. Ликвационных структур в шлифах (см. ниже) также не обнаружено.

Микроскопическое изучение образца As_2Te_3 , полученного закалкой после выдержки при температуре выше линии 3 (см. рис. 31), позволило выявить резкую неоднородность продукта. По всему полю шлифа видны довольно крупные включения мышьяка, напоминающие дендриты. Пространство между кристаллами As_2Te_3 , составляющими основную массу образца, заполнено эвтектической смесью. Включения мышьяка встречаются как внутри кристаллов теллурида мышьяка, так и на границе с эвтектической смесью. Эвтектический состав значительно обогащен теллуrom по сравнению с составом эвтектики, полученной при атмосферном давлении. Вокруг некоторых зерен $\beta - As_2Te_3$ ясно видна кайма, отличающаяся более высокой отражательной способностью и цветами плеохроизма.

Образцы, полученные закалкой из области выше линии 3 с последующим нагревом до точки "а" (см. рис. 31), отличаются от описанных выше заметным укрупнением структуры; контакты мышьяка с областями эвтектического состава отсутствуют.

Для образца, полученного закалкой из расплава с последующим нагревом до температуры второго пика, кратковременной выдержкой (точка "б") и закалкой, характерно значительное уменьшение зерен мышьяка, находящихся внутри кристаллов As_2Te_3 . Последние обрамлены неширокой прерывистой каймой, сходной с описанной в предыдущем образце. Пространство между кристаллами заполнено эвтектической смесью, состоящей из теллура и вещества, аналогичного по оптическим свойствам материалу каймы.

Результаты оптических исследований позволяют сделать однозначный вывод об изменении при давлениях выше 0,8 ГПа конгруэнтного характера плавления As_2Te_3 на инконгруэнтный, с разложением исходного соединения на элементарный мышьяк и жидкость - эффект 3 (см. рис. 31). Линия ликвидуса 4, как и на термограммах образцов, обогащенных мышьяком, при атмосферном давлении проявлена очень слабо. Однако простая схема перехода к инконгруэнтному плавлению при $P > 0,8$ ГПа не объясняет полностью термографических данных, в частности природы эффекта 2. Кроме того, наличие каймы вокруг кристаллов As_2Te_3 нельзя объяснить исходя из равновесной диаграммы состояния системы As - Te с одним устойчивым соединением.

Для определения состава фаз, наблюдаемых в шлифе, образцы исследовались на рентгеноспектральном анализаторе M. S.46 фирмы "Самеса" (Франция). Анализ подтвердил данные оптических наблюдений относительно включений мышьяка, кристаллов As_2Te_3 и теллура в эвтектической смеси. Материал каймы в пределах точности определения соответствует соединению $AsTe_2$ (табл. 8).

Новое соединение было получено под давлением и для системы As - S /Тимофеева и др., 1972/, но его состав отвечает другому, более характерному для элементов V группы соотношению компонентов - As_2S_5 .

С целью получения нового теллурида мышьяка в чистом виде исходные элементы, взятые в отношении, отвечающем соединению $AsTe_2$, смешивались, запаивались в кварцевую ампулу и нагревались до $600^\circ C$. После полной гомогенизации расплав закалялся с температуры $500^\circ C$ погружением ампулы в воду. Закаленный образец состоял из аморфного и кристаллического вещества. Стекло образовалось по периферии слитка (толщина слоя около 0,5 мм) и в нижней, наиболее тонкой части ампулы. Кристаллический продукт, составляющий основную массу образца, оптически однороден, отсутствуют эвтектические структуры и примесь элементарного теллура. Кристаллы слегка вытянутые, блочные, с волокнистым погасанием и довольно высокой отражательной способностью.

По дебаеграмме (табл. 9) полученное вещество отличается от α - и β - As_2Te_3 ; линии теллура отсутствуют. Тот же образец после отжига в запаянной кварцевой ампуле при $300^\circ C$ в течение

Таблица 8. Результаты рентгеноспектрального анализа образцов системы As - Te

Исходный состав	Условия получения	Объект анализа	Содержание элементов, %				
			без поправок			в пересчете на 100%	
			As	Te	Сумма	As	Te
As_2Te_3	Закален из расплава под давлением, нагрет выше эффекта 2 и снова закален	Крупные кристаллы Кайма	28,88	69,40	98,28	29,3	70,7
			22,20	76,03	98,23	22,6	77,4
As_2Te_5	Отожжен 4 ч при 450°C, 2,0 ГПа	Основная масса	23,59	79,60	103,19	22,8	77,2
$AsTe_2$	Отожжен 2 ч при 450°C, 2,0 ГПа	То же	24,24	75,95	100,19	24,2	75,8
$AsTe_2$	Закален из расплава при атмосферном давлении	Произвольно выбранные кристаллы	22,95	75,52	98,47	23,3	76,7
As_2Te_3		Теоретический состав				28,13	71,87
As_2Te_5		" "				19,02	80,98
$AsTe_2$		" "				22,70	77,30

Таблица 9. Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности рефлексов (I/I_0) соединения $AsTe_2$, полученного отжигом при 2,0 ГПа и 450°C (I) и закаленного из расплава при атмосферном давлении (II).

Излучение CoK_{α} , $\lambda = 0,179021$ нм, камера РКД-57,3

Номер	I		II		Номер	I		II	
	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$		I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$	I/I_0	$d/n \cdot 10, \text{нм}$
1	1	3,23	2	3,22	19	4	1,279	3	1,280
2	10	3,02	10	3,02	20	1	1,234	-	-
3	5	2,31	5	2,31	21	3	1,215	-	-
4	4	2,26	4	2,25	22	2	1,204	3	1,204
5	1	2,20	-	-	23	1	1,195	-	-
6	1	2,14	-	-	24	4	1,162	1	1,164
7	3	2,12	-	-	25	1	1,152	-	-
8	5	2,08	8	2,01	26	1	1,144	-	-
9	5	1,98	1	1,96	27	1	1,125	1	1,128
10	3ш	1,81	2	1,81	28	3	1,106	-	-
11	2	1,73	1	1,73	29	1	1,0927	-	-
12	1	1,71	-	-	30	1	1,0336	-	-
13	4	1,68	3	1,68	31	1	1,0294	-	-
14	1	1,64	-	-	32	1	1,0091	-	-
15	5	1,505	3	1,508	33	1	1,00063	-	-
16	3	1,444	1	1,444	34	1	0,98796	-	-
17	2	1,436	-	-	35	1	0,97606	-	-
18	4	1,288	3	1,288	36	1	0,9657	-	-
					37	2ш	0,9225	-	-

Примечание. ш - широкая линия.

100 ч становится мелкозернистым и неоднородным. Четко видно разложение кристаллов, образовавшихся ранее при закалке, на As_2Te_3 и Te , что подтверждается также дебаграммами.

Таким образом, соединение $AsTe_2$ может быть получено закалкой расплава в обычных условиях, однако при атмосферном давлении оно является метастабильным и распадается во время отжига по реакции $2AsTe_2 \longrightarrow As_2Te_3 + Te$.

На кривых ДТА повторного нагрева образцов $AsTe_2$ при высоких давлениях отмечаются эффекты, соответствующие кривым 1 и 2 (см. рис. 31), а также линия ликвидуса при температурах примерно на $10^\circ C$ меньших, чем кривая перитектического плавления As_2Te_3 . Это дает основание заключить, что линия 2, отвечающая инконгруэнтному плавлению, сохраняется.

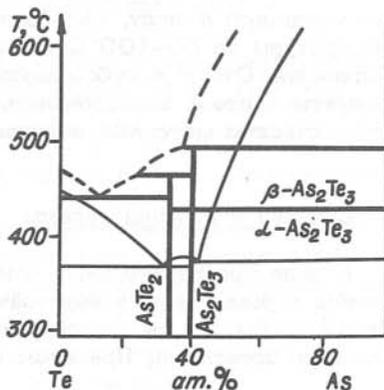
Образцы составов As_2Te_5 и $AsTe_2$ отжигались также при высоких давлениях. Оптическое исследование образца состава As_2Te_5 , закаленного из расплава и затем отожженного 6 ч при 0,78 ГПа и $400^\circ C$, показало резко выраженную неоднородность продукта. Большая часть шлифа представляет собой эвтектическую смесь кристаллов As_2Te_5 и Te . Несколько меньшее количество эвтектической смеси наблюдается в образце, полученном закалкой расплава при давлении 1,5 ГПа и отжигом при температурах выше эвтектики (точка "а" на рис. 31). Рентгенограмма вещества хотя и близка к полученной для образцов состава $AsTe_2$, закаленных на воздухе, но кроме общих линий отмечаются рефлексы, отвечающие теллуру.

Образцы $AsTe_2$, закаленные из расплава при 0,2 ГПа, а затем отожженные в течение 2 ч при температуре на $5-10^\circ C$ ниже линии 2, оптически однородны; лишь в виде очень редких включений встречаются остатки первично выпавших кристаллов As_2Te_3 , окруженных поликристаллической массой нового соединения, и незначительная (до 1%) примесь теллура, заключенная между кристаллами As_2Te_3 .

Результаты оптических исследований показывают, что появление линии 2, отвечающей инконгруэнтному плавлению $AsTe_2$, для состава As_2Te_3 обусловлено перитектическим распадом последнего и неравновесной кристаллизацией из расплава.

По данным рентгеноспектрального анализа (табл. 8) состав крупных кристаллов для исходного полутонкого соотношения компонентов отвечает соединению As_2Te_3 . Кайма вокруг кристаллов, основная масса образцов исходного состава As_2Te_5 и $AsTe_2$, отожженных под давлением, и материал образца, полученного закалкой в воде, в пределах погрешности определения соответствуют соединению $AsTe_2$.

Рис. 33. Фазовые отношения в системе As - Te при атмосферном давлении (тонкие линии) и при $P = 1,6$ ГПа (утолщенные сплошные и штриховые линии).



Рентгенограмма образца после отжига под давлением 2,0 ГПа аналогична полученной при закалке $AsTe_2$ в воде, но линии более четкие, некоторые дублеты разрешены, проявились дополнительные слабые линии (см. табл. 9).

Новый теллурид мышьяка - $AsTe_2$ полируется быстро, но легко царапается. Относительный рельеф выше, чем у теллура, и близок к $\beta-As_2Te_3$.

Твердость была 2,5 - 3 по шкале Мооса. Определение микротвердости затруднено из-за появления трещин вокруг отпечатков. Цвет белый, с легкой желтизной; отражательная способность выше, чем у $\beta-As_2Te_3$, но ниже, чем у теллура; двуотражение хорошо заметно без иммерсии; внутренние рефлексы отсутствуют. Кристаллы четко анизотропны, цвета меняются от светло-коричневого до темно-бурого; в отличие от As_2Te_3 не травятся раствором хлорного железа ($FeCl_3$). Пикнометрическая плотность $AsTe_2$ равна $6,34 \pm 0,02$ г/см³, а для $\alpha-As_2Te_3$ составляет $6,23 \pm 0,02$ г/см³.

Таким образом, соединение $AsTe_2$ может быть синтезировано как при атмосферном, так и при высоких давлениях, однако получение однородных образцов методом отжига весьма затруднено ввиду очень малых скоростей установления равновесия в субсолидусной области при высоких давлениях и склонности к образованию метастабильных фаз при кристаллизации из расплава.

По результатам проведенного исследования может быть построена схематическая фазовая диаграмма системы As - Te при высоких давлениях, характерной чертой которой является наличие двух перитектически плавящихся соединений (рис. 33).

ХАЛЬКОГЕНИДЫ СУРЬМЫ

Исходные вещества получены пиросинтезом из стехиометрических количеств элементов особой чистоты: Sb и S класса А-2, Se для выпрямителей чистоты 99,992% и теллура марки Т-А1. Ответ-

шенные количества исходных элементов помещались в эвакуированную кварцевую ампулу, нагревались по специальной программе до температуры на 50–100°C выше точки плавления синтезируемого соединения. Отжиг в субсолидусной области проводили 10–15 сут. Продукты синтеза исследовались рентгенографическим, оптическим и термическим методами анализа.

Сульфид и селенид сурьмы

В ряде предварительных опытов было выяснено, что сульфид и селенид сурьмы весьма неустойчивы при повышенных температурах в тех случаях, когда они соприкасаются с полисилоксановой жидкостью или металлами. При этом происходит частичное разложение с

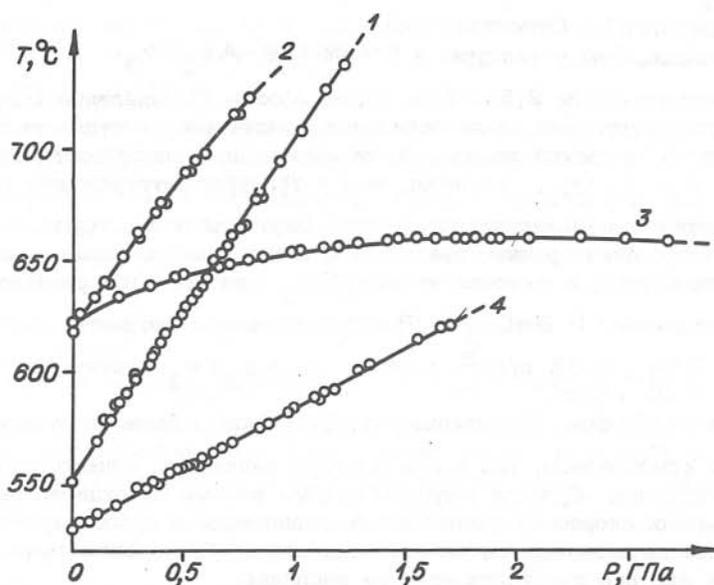


Рис. 34. Кривые плавления халькогенидов сурьмы.

1 - Sb_2S_3 ; 2 - Sb_2Se_3 ; 3 - Sb_2Te_3 ; 4 - эвтектика $Sb_2Se_3 + Sb$.

выделением элементарной сурьмы, и истинная кривая плавления не может быть построена. Поэтому для этих соединений особенно тщательно готовились ампулы, которые футеровались силикатными стеклами (стекло № 23 и пирекс), реже - спрессованными порошками Al_2O_3 и MgO .

Результаты экспериментов по плавлению представлены на рис. 34.

Особенностью кривых плавления сульфида и селенида сурьмы является довольно большой их начальный наклон ($dT_{пл} / dP$): 160 К/ГПа для Sb_2S_3 и 150 К/ГПа для Sb_2Se_3 . С ростом давления наклон кривых равновесия твердой и жидкой фаз для этих соединений уменьшается очень медленно.

При исследовании селенида сурьмы без изоляции от полисилоксановой жидкости нами было определено также изменение точки эвтектики между Sb и Sb_2Se_3 в зависимости от давления. Температура эвтектики практически линейно растет с давлением, однако скорость этого роста значительно меньше, чем для чистого соединения, и составляет 60 К/ГПа (кривая 4 на рис. 34).

Сульфид сурьмы был изучен нами и в области более высоких давлений в аппарате квазигидростатического давления (см. гл. 2)/Киркинский, Ряпосов, 1972/.

Под давлением 6,0 ГПа и при температуре около $1500^{\circ}C$ (выдержка 10 мин) исходное вещество перешло в новую модификацию, микроскопически отличающуюся более темным цветом и сильным блеском. Под микроскопом фаза высокого давления имеет высокую отражательную способность и двуотражение значительно более слабое, чем у исходной модификации. Эффекты анизотропии в скрещенных николях на воздухе отчетливые: кристаллы плеохроируют от светло-серого до темно-серого цвета с желтоватым оттенком. Иногда заметны желто-красные внутренние рефлексии. Фаза однородная, примеси элементарной сурьмы нет. Результаты анализа, приведенные в табл. 10, подтверждают соответствие ее составу Sb_2S_3 .

Фаза высокого давления была исследована термографически в эвакуированной кварцевой ампуле. На кривой нагревания имеется эндотермический эффект при $425-440^{\circ}C$, далее следует большой эндотермический пик, отвечающий плавлению Sb_2S_3 . Рентгенограмма образца после нагрева полностью идентична исходной модификации сульфида сурьмы.

В табл. 11 приведена дебаеграмма новой фазы, далее называемой нами β -фазой (β -модификацией).

Определение плотности проводилось из микронавески по способу М.М. Василевского /1960/. Погрешность определения равна $\pm 0,5\%$. Плотность фазы высокого давления была $4,50 \pm 0,02$ г/см³. Таким образом, в сравнении с исходной α -фазой ($4,51$ г/см³) плотность в пределах погрешности определения не изменилась.

Измерения плотности закаленных фаз не дают истинного изменения плотности при переходе, однако можно ожидать, что оно также будет близко к нулю. Действительно, сжимаемости сульфидов сравнительно невелики и примерно одинаковы для обеих фаз; коэффициенты расширения двух модификаций также обычно не различаются очень сильно. Кроме того, обычное соотношение коэффициентов - меньшая сжимаемость фазы, устойчивой при более высоком давлении, и боль-

Таблица 10. Результаты микрорентгеноспектрального анализа фазы высокого давления β - Sb_2S_3

Состав, мас. %*				
без поправок			в пересчете на 100%	
Sb	S	Сумма	Sb	S
73,02	27,90	100,92	72,35	27,65
Sb_2S_3 , теоретический состав			71,68	28,32

* Среднее из 10 определений.

Таблица 11. Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности рефлексов (I/I_0) для β - Sb_2S_3 . Излучение CoK_{α} , $\lambda = 0,179021$ нм, камера РКД-57,3

Но- мер	I/I_0	$d/n \cdot 10$, нм	Но- мер	I/I_0	$d/n \cdot 10$, нм	Но- мер	I/I_0	$d/n \cdot 10$, нм
1	3	3,82	7	10	2,73	13	1	2,00
2	6	3,45	8	1	2,53	14	1	1,92
3	1	3,34	9	4	2,45	15	1	1,86
4	1	3,16	10	1	2,38	16	3	1,74
5	3	3,05	11	1	2,30	17	1	1,65
6	4	2,87	12	1	1,18			

ший коэффициент термического расширения высокотемпературной модификации – должны еще более сгладить возможное различие между истинным и измеренным скачком плотности при α - β -переходе.

Таким образом, можно ожидать, что линия равновесия α - и β -модификаций на P - T-диаграмме сульфида сурьмы (Sb_2S_3), согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона, либо параллельна оси давления, либо имеет очень малый наклон относительно нее.

Теллурид сурьмы

Существенно иначе ведет себя под давлением теллурид сурьмы, имеющий другой тип кристаллической структуры (слоистая структура

типа тетрадимита, пространственная группа $R3m$). Во-первых, рост температуры плавления Sb_2Te_3 с давлением значительно медленнее, чем у сульфида и селенида сурьмы, и составляет 50К/Па при атмосферном давлении. Во-вторых, для теллурида сурьмы характерно быстрое уменьшение $\frac{dT_{пл}}{dP}$ с ростом давления. Это уменьшение приводит к изменению знака $\frac{dT_{пл}}{dP}$ в области 1,6 – 1,7 ГПа, и на кривой плавления появляется максимум.

Такой аномальный характер кривой плавления Sb_2Te_3 впервые был обнаружен в работе С.М. Стишова и Н.А. Тихомировой /1965/, однако ввиду того, что опыты проводились ими без изоляции от полисилоксановой жидкости, не было уверенности, что данный результат не связан с частичным разложением теллурида сурьмы подобно тому, как это имело место для Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 . Полученные нами результаты однозначно подтвердили, что максимум на кривой плавления не обусловлен методическими причинами. Координаты максимума на кривой плавления, установленные нами (1,69 ГПа, 659°C) и найденные С.М. Стишовым и Н.А. Тихомировой (16 500 кг/см² = 1,68 ГПа, 662°C), находятся в хорошем согласии.

Термографические исследования расплава и кристаллической фазы Sb_2Te_3 вблизи максимума кривой плавления при наибольшей чувствительности ДТА не обнаружили дополнительных термических эффектов и подтвердили сохранение конгруэнтного характера плавления теллурида сурьмы.

ХАЛЬКОГЕНИДЫ ВИСМУТА

Исходные соединения были синтезированы из элементов особой чистоты (содержание примесей менее 0,01%) по методике, аналогичной примененной при синтезе халькогенидов мышьяка и сурьмы.

Сульфид висмута

Температура плавления Bi_2S_3 при атмосферном давлении 750°C – наиболее высокая среди всех халькогенидов VB подгруппы. При давлении 2 ГПа точка плавления повышалась до 830–850°C. Достижение столь высоких температур в жидкости представляло трудную экспериментальную задачу (см. гл. 2). В качестве футеровочного материала в ампулах приходилось применять более термостойкие стекла – пирекс и кварцевое.

Результаты исследования до давления 2,3 ГПа /Киркинский и др., 19766/ приведены на рис. 35. Характерной чертой кривой плавления является близкий к линейному подъем температуры плавления с давлением. Наклон кривой при атмосферном давлении состав-

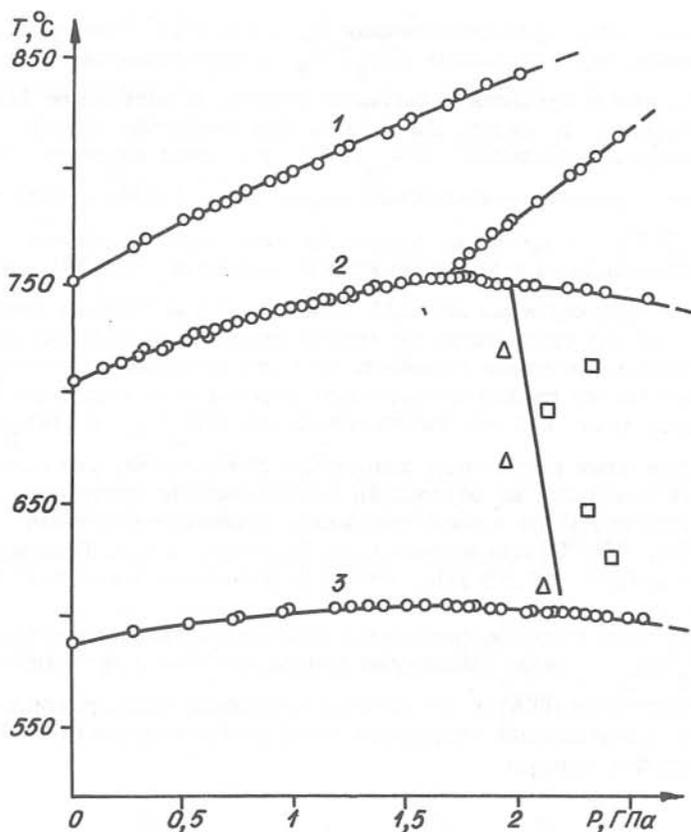


Рис. 35. Фазовые равновесия халькогенидов висмута под давлением.

1 - кривая плавления Bi_2S_3 ; 2 - кривая плавления Bi_2Se_3 ; при $P > 1,65$ ГПа низкотемпературная кривая соответствует началу перитектического плавления по реакции $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_{3-x} + L$; высокотемпературная линия - ликвидус; линия равновесия полиморфных модификаций построена по переходам при отжиге II - I (Δ) и I - II (\square); экспериментальные точки при $t < 600^\circ\text{C}$ не нанесены на диаграмму; 3 - кривая плавления Bi_2Te_3 .

ляет 70 К/ГПа. В тех случаях, когда футеровка нарушалась, появлялся избыточный элементарный висмут; при этом эвтектическая линия с висмутом имела отрицательный наклон (-35 К/ГПа), практически не отличалась от кривой плавления чистого висмута. Этот факт показывает, что в системе $\text{Bi} - \text{S}$ под давлением не образуются соединений более богатых висмутом, чем Bi_2S_3 .

Были сделаны попытки получить новые полиморфные модификации сульфида висмута. Для этой цели проводились отжиг и закалка

образцов в области давления до 9,0 ГПа и температур от 700 до 1500°C. Рентгенографическое исследование показало, что во всех случаях продукты опытов не отличались от исходного сульфида висмута со структурой висмута; примесей других фаз также не обнаружено.

Селенид висмута

Исследование Bi_2Se_3 проводилось методом ДТА при гидростатических давлениях до 2,7 ГПа. Исследуемые образцы помещались в заваренные стальные ампулы, футерованные стеклом № 23 или марки пирекс. Термограммы снимались при последовательном повышении давления на 0,1–0,2 ГПа, а затем при его снижении; при этом наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов. Образцы после исследования под давлением изучались методами оптического, рентгенографического, термического и микрорентгеноспектрального анализов. Полученные результаты приведены в табл. 12 и на рис. 36.

Начальный наклон кривой плавления селенида висмута составляет 41 К/ГПа и постепенно уменьшается с увеличением давления. Плавление вещества до 1,6 ГПа конгруэнтно: на кривой нагревания четко фиксируется один эндотермический эффект. Кристаллизация наступает с незначительным (20–25°C) переохлаждением. При дальнейшем увеличении давления на кривой ДТА при нагревании появляется два эндозффекта. Высокотемпературный эффект возрастает с наклоном 60 К/ГПа, а низкотемпературный при увеличении давления продолжает направление кривой плавления, образуя при 1,72 ГПа и температуре $753 \pm 2^\circ\text{C}$ пологий максимум. При давлении 1,93 ГПа на этой линии имеется незначительный излом, но отрицательный наклон кривой сохраняется. Выяснение характера плавления соединения при высоких давлениях и природы излома потребовало проведения дополнительных исследований.

Длительным отжигом образца в субсолидусной области при 2,7 ГПа с последующей закалкой была получена модификация высокого давления Bi_2Se_3 II, открытая ранее Л.Ф. Верещагиным и др. /1964/. Граница между двумя модификациями устанавливалась одновременным отжигом образцов I и II модификаций, изолированных друг от друга стеклом и помещенных в заваренную стальную капсулу /Якушев, Киркинский, 1974/. Фазовые превращения регистрировались рентгенографически. Полученные результаты (см. табл. 12) позволяют провести равновесную границу областей устойчивости Bi_2Se_3 I и Bi_2Se_3 II, как это показано на рис. 36. Линия равновесия может быть описана уравнением $P = 1,93 + \frac{750 - t}{560}$, где P – давление, ГПа; t – температура, °C. Координаты тройной точки: $P = 1,93 \pm 0,02$ ГПа, $t = 750 \pm 2^\circ\text{C}$.

На полученных при высоких давлениях образцах фазы Bi_2Se_3 II

Таблица 12. Результаты экспериментов по отжигу и закалке модификаций Bi_2Se_3 .

№ опыта	Температура, °C	Давление, ГПа	Время, мин	Модификация, полученная в опыте	
				из исходной тригональной фазы	из исходной ромбической фазы
1	720	1,1	15	Тригональная*	-
2	720	1,4	15	"	-
3	720	1,7	15	"	-
4	720	1,93	25	"	Тригональная
5	715	2,3	30	Ромбическая**	Ромбическая
6	705	2,4	30	"	"
7	695	2,1	30	"	"
8	670	1,93	25	Тригональная	Тригональная
9	650	2,3	30	Ромбическая	Ромбическая
10	630	2,4	30	"	"
11	610	2,13	90	Тригональная	Тригональная
12	580	2,3	120	Ромбическая	Ромбическая
13	580	2,4	60	"	"
14	580	2,7	30	"	"
15	570	2,22	60	Тригональная	"
16	520	2,22	60	"	"
17	470	1,75	40	"	Тригональная
18	470	2,35	240	"	Тригональная+ ромбическая
19	450	2,22	60	"	Ромбическая
20	435	1,75	40	"	Тригональная
21	350	1,55	40	"	"

* Тригональная модификация - Bi_2Se_3 I.

** Ромбическая модификация - Bi_2Se_3 II.

были изучены некоторые ее физические свойства. Эта ромбическая модификация селенида висмута представляет собой плотную темно-серую массу с металлическим блеском. В отличие от тригональной модификации она не имеет четко выраженной спайности. Отражающая способность Bi_2Se_3 II ниже, чем у исходной фазы, а двуотражение более сильное. Штрих-диаграммы обеих модификаций Bi_2Se_3 , снятых в камере РКД-57,3 на фильтрованном кобальтовом излучении, приведены на рис. 37.

Плотность новой фазы оказалась равной $7,75 \pm 0,02$ г/см³ /Киркинский, Якушев, 19716/. Измеренная тем же методом /Василевский, 1960/ плотность тригональной модификации равна $7,64 \pm$

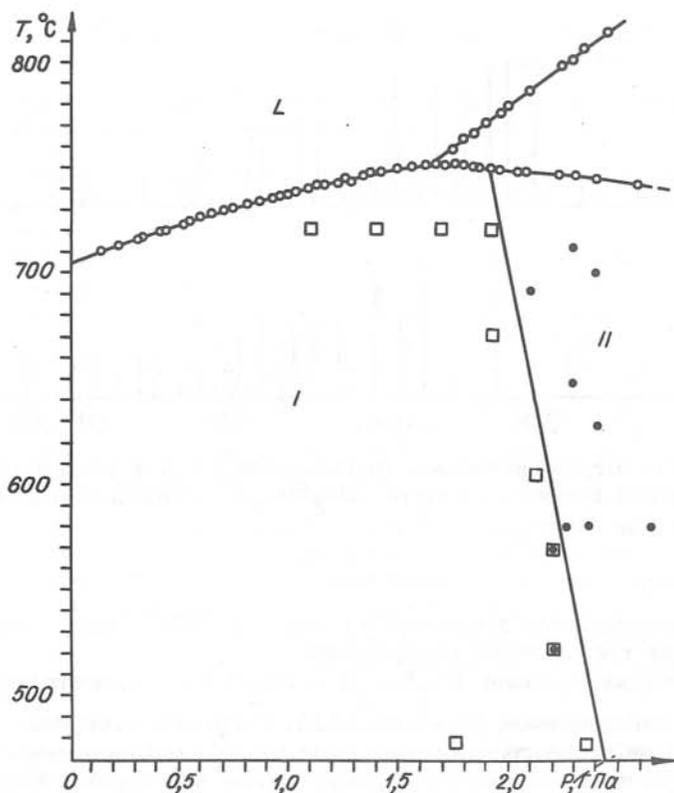


Рис. 36. Фазовая P-T-диаграмма Bi_2Se_3 .

○ - точки конгруэнтного и инконгруэнтного плавления; ● - тригональная фаза I перешла в ромбическую II; □ - ромбическая фаза II перешла в тригональную I; ◻ - обе фазы при отжиге сохранились; L - расплав.

$\pm 0,02 \text{ г/см}^3$. Таким образом, увеличение плотности при полиморфном переходе составляет 1,4% (без учета различия сжимаемости). Такое же значение скачка плотности дает расчет по рентгеновским данным /Верещагин и др., 1964/. Для тригональной модификации принято среднее значение параметров из литературных данных: $a = 0,413 \text{ нм}$ (4,14 кХ) и $c = 2,86 \text{ нм}$ (28,66 кХ).

Вычисленная и экспериментально определенная нами разница плотностей модификаций (1,4%) отличается от значения (2,2%), данного в работе /Верещагин и др., 1964/. Основной причиной расхождения является большая погрешность ($\pm 0,3 \text{ г/см}^3$) определения плотности фазы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \text{ II}$ в цитированной работе.

Фаза $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \text{ II}$ была изучена термографически в запаянной кварцевой ампуле. На кривой нагревания имеется небольшой эндотермический эффект при 280–300°C; при 706°C наблюдается обычный эффект плавления. Рентгенограмма образца фазы высокого дав-

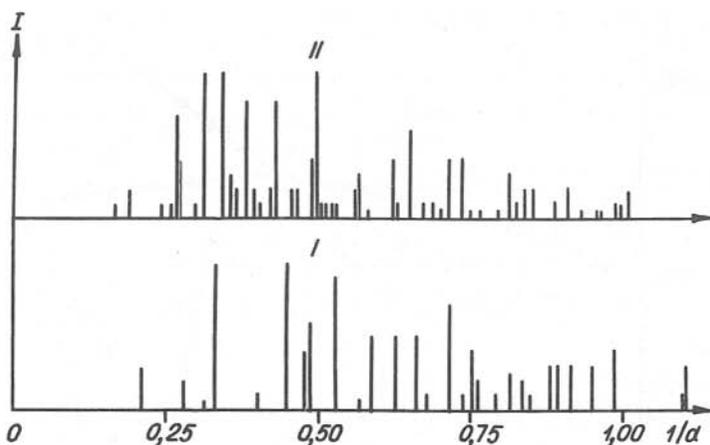


Рис. 37. Штрих-диаграммы тригональной (I) и ромбической (II) модификаций селенида висмута Bi_2Se_3 . Рентгенограммы сняты на излучении $\text{CoK}\alpha$.

ления, отожженного в течение 30 мин при 300°C , была полностью идентична тригональной модификации.

Кинетика перехода Bi_2Se_3 II - Bi_2Se_3 I существенно изменяется под давлением (см. табл. 12). Например, в опытах 15, 16 и 19 после часового отжига не было обнаружено даже малых количеств тригональной фазы, а в опыте 18 за 4 ч переход был неполным. (Во всех рассмотренных случаях параметры отвечали области устойчивости фазы Bi_2Se_3 I.) Следовательно, при увеличении давления и приближении к линии равновесия скорость превращения существенно меньше, чем при атмосферном давлении.

Возможными причинами появления двух пиков при $P > 1,6$ ГПа представлялись следующие: 1) обратимый полиморфизм, сопровождающийся значительным термическим эффектом; 2) разложение в суб-солидусной области; 3) увеличение несоответствия конгруэнтно плавящегося состава стехиометрическому Bi_2Se_3 с ростом давления; 4) смещение существующей в системе Bi - Se области ликвации в сторону соединения Bi_2Se_3 ; 5) структурный переход в жидкости; 6) появление самостоятельной области ликвации, включающей состав Bi_2Se_3 (синтектика); 7) переход конгруэнтного плавления Bi_2Se_3 в инконгруэнтное с образованием нового соединения, устойчивого при высоких давлениях (например, по схеме $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{BiSe} + \text{жидкость}$ или $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_{3\pm x} + \text{жидкость}$) с последующим плавлением образовавшегося соединения.

Для решения этого вопроса методом ДТА под давлением были исследованы предварительно отожженные образцы, состав которых отвечал соединениям BiSe и Bi_2Se_3 , а также смеси с незначительным избытком селена и висмута (2 и 5 ат. %) относительно Bi_2Se_3 . Селенид висмута стехиометрического состава изучался после отжига при различных температурах и последующей закалки в области давлений, где на кривых ДТА имеются два эндотермических эффекта.

Образцы, предварительно истертые и нагретые выше низкотемпературного эффекта при давлениях более 1,6 ГПа, явно свидетельствовали о наличии жидкости при данных параметрах: образовались сростки кристаллов, обладающих характерной для селенидов висмута спайностью. Этим опытом были исключены 1-й и 2-й варианты.

Как известно / Offergeld, Cakenberghe van, 1959/, конгруэнтно плавящийся состав в системе $\text{Bi} - \text{Se}$ содержит некоторый избыток висмута (0,02 ат. %) по отношению к стехиометрическому соединению Bi_2Se_3 . Можно было предположить, что под давлением это различие будет постепенно возрастать, обуславливая появление двух эффектов при плавлении. Однако в этом случае нельзя объяснить резкого увеличения наклона высокотемпературного эффекта: обе кривые, наблюдаемые при $P > 1,6$ ГПа, должны экстраполироваться на точку плавления при атмосферном давлении. Таким образом, гипотеза 3 также не соответствует экспериментальным данным.

Смещение под давлением существующей в системе $\text{Bi} - \text{Se}$ области ликвации и появление за счет этого двух эндотермических эффектов сопровождалось бы смещением в область меньших давлений начала процесса "раздвоения пика" для составов с избытком селена, что находится в противоречии с результатами исследования. Это позволяет исключить вариант 4.

Образцы, отвечающие стехиометрическому Bi_2Se_3 , нагретые выше температур второго пика и закаленные, оптически представляют собой однофазный продукт, что свидетельствует о кристаллизации из однородной жидкости. Образцы, нагретые выше температур второго эффекта, медленно охлажденные до появления на кривой охлаждения первого экзотермического пика и затем закаленные из "развилки" (температура $760-770^\circ\text{C}$), при исследовании под микроскопом обнаруживают своеобразную структуру. В основной массе беспорядочно ориентированных мелких кристаллов видны более крупные включения округлой формы с неровными краями; в этих включениях прослеживаются тонкие полоски вещества, составляющего основную массу образца. Примесь элементарного селена незначительна, но отмечается во всех образцах, закаленных из "развилки". Таким образом, и вариант 5 структурного перехода в жидкости проверяется неоднородностью образца (примесь селена).

Наличие включений округлой формы позволило предположить, что первый эффект на кривых нагревания отвечает синтетическому

плавлению селенида висмута, второй – гомогенизации двух жидкостей. Это предположение согласуется с наличием элементарного селена, который должен был появиться при кристаллизации жидкости, имеющей избыток селена по отношению к Bi_2Se_3 .

Для проверки этой гипотезы были проделаны опыты по исследованию вязкости расплава соединения при высоких давлениях методом погружающегося шарика. Шарик диаметром около 1 мм изготавливался из карбида вольфрама; различие плотностей вещества и шарика составляло примерно 8 – 8,5 г/см³; внутренний диаметр ампулы с веществом был 4 мм. Под давлением 2,4–2,5 ГПа при нагревании вещества до температур выше второго (высокотемпературного) пика шарик опускался на дно ампулы за время менее 5 мин. При выдержке образца в течение 20 мин выше первого эффекта ($760 \pm 3^\circ\text{C}$) шарик оставался на месте, что, очевидно, было бы невозможно при наличии двух жидкостей в области "развилки". Таким образом, результаты этого опыта свидетельствуют о том, что при температурах выше первого эндотермического эффекта на кривых нагревания в образце наряду с жидкостью имеется твердая фаза. Следовательно, гипотеза б, сформулированная выше, также не подтверждается.

На диаграмме состояния Bi – Se соединение Bi_2Se_3 обладает максимальной температурой плавления /Абрикосов и др., 1960; Годовиков и др., 1966/, поэтому появление при высоких давлениях более тугоплавкой фазы может быть объяснено или образованием новых соединений, или полиморфным превращением существующих (например, твердого раствора на основе BiSe), что вызывает резкое изменение наклона кривой плавления. Для проверки этого предположения составы, отвечающие соединениям BiSe и Bi_2Se_5 , были получены сплавлением исходных компонентов в запаянных кварцевых ампулах.

При исследовании плавления под давлением было установлено, что состав, отвечающий BiSe , плавится во всем интервале давления при температурах более низких, чем Bi_2Se_3 .

Для состава Bi_2Se_5 на термограммах отмечаются эффекты, соответствующие плавлению эвтектики $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$: $dT/dP = 130 \text{ K/ГПа}$; температура монотектической реакции (618°C при $P = 1 \text{ атм} \approx 0,1 \text{ МПа}$) понижается с увеличением давления с наклоном около 50 K/ГПа ; линия ликвидуса для состава Bi_2Se_5 располагается значительно ниже кривой плавления Bi_2Se_3 . Отрицательный наклон монотектической линии под давлением подтвержден также исследованием составов, отвечающих области расслоения на две жидкости (85 ат.% Se).

Следующая серия образцов была взята с небольшим избытком висмута по отношению к составу Bi_2Se_3 (57 и 54,5 ат.% Se). Термографическое исследование этих составов под давлением

позволило установить, что до давлений 1,2 – 1,25 ГПа на кривых ДТА при нагреве отмечается два эндотермических эффекта, отвечающих перитектической линии (607°C при $P = 0,1$ МПа) и ликвидусу состава на диаграмме $Bi - Se$. Кривая, отвечающая ликвидусу, имеет наклон, близкий к кривой плавления соединения Bi_2Se_3

при тех же давлениях; кривая перитектической реакции имеет несколько меньший положительный наклон. При $P \approx 1,3$ ГПа наклоны обеих кривых изменяются скачком: при дальнейшем росте давления температура перитектики снижается, а для ликвидуса, наоборот, растет более круто и при $P > 1,5$ ГПа превышает температуру плавления стехиометрического соединения.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при высоких давлениях Bi_2Se_3 плавится инконгруэнтно с разложением на фазу, обогащенную висмутом, и жидкость (т.е. справедлива гипотеза 7).

Для определения состава фазы, образовавшейся при кристаллизации расплава в области давлений выше 1,6 ГПа, образец стехиометрического Bi_2Se_3 , имеющий описанную выше структуру, исследовался микрорентгеноспектральным методом. Анализ показал, что составы округлых участков и материала, заполняющего пространство между ними, отличаются очень незначительно. Содержание элементов в округлых участках (по массе): $Bi - 65,02\%$, $Se - 35,15\%$; основная матрица содержит: $Bi - 64,3\%$, $Se - 36,27\%$; теоретический состав для $Bi_2Se_3 - 36,17\%$ Se . Обобщая данные ДТА для составов, обогащенных висмутом, и результаты микроанализа, можно сделать заключение об образовании под давлением фазы Bi_2Se_{3-x} ($0,15 < x < 0,4$), имеющей, по всей вероятности, некоторую область гомогенности по составу. Более точное установление состава и структуры новой фазы, а также построение полной диаграммы состояния системы $Bi - Se$ под давлением должно явиться предметом дополнительных специальных исследований.

Теллурид висмута

Кривая плавления Bi_2Te_3 впервые была построена Д.Л. Боллом / Ball, 1962/ в аппарате с твердой средой, передающей давление, а затем С.М. Стишовым и Н.А. Тихомировой /1965/, в опытах которых исследуемое вещество не отделялось от рабочей полисилоксановой жидкости. Разработанная нами методика работы в двухслойных ампулах позволяла проверить, не обусловлены ли наблюдавшиеся в цитированных работах аномалии взаимодействием с жидкостью, передающей давление. Результаты экспериментов /Киринский, Якушев, 19746/ приведены на рис. 35.

Начальный наклон кривой плавления составляет 22 К/ГПа; с

Таблица 13. Координаты максимума на кривой плавления Bi_2Te_3 по данным различных авторов

Координаты максимума	Ball, 1962	Стишов, Тихомирова, 1965	Киркинский, Якушев, 1974б
Давление, ГПа	1,5	1,63	1,65
Температура, °С	610	603	605

ростом давления dT/dP плавно уменьшается вплоть до 2,7 ГПа. Уменьшение наклона сопровождается изменением знака на отрицательный. Координаты максимума на кривой плавления: $t = 605 \pm 2^\circ\text{C}$, $P = 1,65 \pm 0,02$ ГПа. В пределах погрешности эксперимента наши данные совпали с данными С. М. Стишова и Н. А. Тихомировой /1965/ и несколько отличаются от результатов Д. Л. Болла /Ball, 1962/, полученных в аппарате с твердой средой, передающей давление (измерение параметров в таком аппарате значительно грубее) (табл. 13).

Методами ДТА, отжига и закалки образцов не было обнаружено обратимого или необратимого полиморфизма, а также признаков разложения соединения в области давлений до 2,7 ГПа и температур до 700°C . Фазовая диаграмма в области давлений от 4 до 9 ГПа была построена Л. Ф. Верещагиным и др. /1971/ методом измерения электросопротивления. При этом было обнаружено несколько новых полиморфных модификаций.

Глава 4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА

И СТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СОЕДИНЕНИЙ $\text{A}_2\text{B}^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$

КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

Приведенные в предыдущей главе экспериментальные данные, а также результаты работ, выполненных в ИФВД АН СССР и МГУ (см. обзор литературы в гл. 1), позволяют сделать некоторые заключения о кристаллохимии халькогенидов VB подгруппы и общих чертах их фазовых диаграмм /Киркинский, 1975б/.

Исходя из координационных положений атомов, кристаллические структуры халькогенидов VB подгруппы можно разделить на следующие типы.

Структуры, близкие к типу аурипигмента. В сульфиде мышьяка атомы металла имеют по три связи (p^3 -гибридизация) и находятся в вершинах пирамид, связанных между собой общими атомами серы с образованием гофрированной сетки. Между сетками слабая ван-дер-ваальсовая связь, обуславливающая совершенную спайность. Согласно В.В. Бакакину и А.А. Годовикову /1981/, каждый атом металла имеет одну неподеленную электронную пару, размещающуюся в межслоевом пространстве в окружении шести атомов халькогена. Различные модификации связаны с возможностью значительной деформации слоя-сетки.

К этому типу относятся: α - As_2S_3 , β - As_2S_3 , ε - As_2S_3 , δ - As_2Se_3 , γ - As_2Se_3 (?).

Структура состоит из зигзагообразных цепочек, в которых имеются два сорта атомов мышьяка: один из них находится в октаэдрической координации атомов Te (Se), а другой связан только с тремя соседними атомами халькогена в конфигурации тригональной пирамиды. Октаэдры имеют общие ребра и сочленяются между собой в направлениях b и $/103/$. В направлении $/100/$ цепочки связаны слабой ван-дер-ваальсовой связью, что обуславливает хорошо выраженную спайность кристаллов этих соединений.

Структуры типа β - Ga_2O_3 . Кроме модификации теллурида мышьяка, устойчивой при обычных условиях (α - As_2Te_3), сюда относится также синтезированная нами при высоких давлениях фаза β - As_2Se_3 .

Структуры типа тетрадимита. В основе структур лежит плотнейшая упаковка из атомов халькогена, две трети октаэдрических пустот в которой заняты атомами металла. Слои из различных атомов закономерно чередуются вдоль оси c , например в структуре теллуридовисмутита в таком порядке: Te - Bi - Te - Bi - Te. Соседство слоев, сложенных одноименными атомами халькогена и связанных между собой остаточной связью, обуславливает совершенную спайность этих кристаллов.

К этому типу относятся: α - Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3I , Bi_2Te_3I .

Структуры типа антимонита. Основу структуры составляют: две спаренные полуоктаэдрические Sb_2S_5 -ленты, объединенные остаточными связями. Атомы металла находятся в двух положениях, в одном из которых $KЧ = (5+2)$, а в другом - $(3+3+1)$. Вокруг первых, по Н.В. Белову /1976/, формируется 22-электронный ансамбль, $12+(5 \times 2)$, а вокруг других - 18-электронный, $12+(3 \times 2)$. Неподеленные пары электронов В.В. Бакакин и А.А. Годовиков /1981/ помещают в тригональных призмах структуры.

Данный тип очень характерен для кристаллических структур рассматриваемой группы соединений: α - Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2S_3 и Bi_2Se_3 II.

Структуры типа анти- Zn_3P_2 . Атомы металла в структурах этого типа образуют несколько искаженную плотнейшую

кубическую упаковку; атомы халькогена находятся в тетраэдрических пустотах, КЧ атомов металла равно шести.

Такую структуру имеет Bi_2Se_3 IV /Атабаева и др., 1973а/, близкое строение, по-видимому, имеет модификация Bi_2Se_3 IVa /Там же/.

Для фаз $\delta\text{-As}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-Sb}_2\text{S}_3$, а также модификаций Bi_2Te_3 , не сохраняющихся при атмосферном давлении, структурные характеристики пока не определены.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ И ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Для рассматриваемой группы соединений характерно большое разнообразие кристаллических структур, многие из которых не имеют аналогов среди других соединений или встречаются крайне редко (структурные типы антимонита, аурипигмента, тетрадимита, $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$). Показательно, что из 14 новых полиморфных модификаций этих веществ, полученных под давлением, только три оказались изоструктурными ранее известным.

В кристаллических структурах халькогенидов VB подгруппы атомы связаны прочной ковалентной (донорно-акцепторной) связью, обычно с небольшим числом ближайших соседей (3,5 и реже 6 для катионов, 2 - 3 и реже выше для анионов). Самые низкие координационные числа характерны для халькогенидов мышьяка, более высокие - для соединений сурьмы и висмута.

Чрезвычайно характерной чертой строения большинства фаз является сочетание ковалентной или ковалентно-металлической (для соединений более тяжелых элементов: Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3) связи внутри слоев (лент) и слабой остаточной связи между этими слоями (лентами), что обуславливает наличие совершенной спайности в одном или двух направлениях. Эта особенность, хорошо известная для структурных типов аурипигмента, антимонита и тетрадимита, проявлена и в фазах, синтезированных под давлением: $\delta\text{-As}_2\text{S}_3$, $\epsilon\text{-As}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-As}_2\text{Se}_3$; $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ и Bi_2Te_3 II.

Морфотропный переход в ряду халькогенидов мышьяка при уменьшении отношения радиусов катиона и аниона происходит с увеличением координационных чисел половины атомов As. Морфотропия в рядах халькогенидов сурьмы и висмута сопровождается понижением общего координационного числа и повышением числа ближайших соседей. Таким образом, в отличие от соединений с существенно ионным характером связи, в изученной группе веществ размерные соотношения катионов не определяют координационных положений атомов в структурах.

За исключением соединений наиболее тяжелых элементов (Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3), кристаллические структуры модификаций, устойчивых как при низких, так и при высоких давлениях, имеют низкую симметрию (обычно не выше моноклиной). Учитывая также приведенные выше данные о малом числе ближайших соседей в структурах, можно сделать заключение о сохранении существенно ковалентного характера химической связи при давлениях вплоть до 10 ГПа.

Модификации, синтезированные при высоких давлениях, имеют более высокую отражательную способность и металлический блеск, менее прозрачны. Прямые измерения электропроводности при высоких давлениях и температурах для Bi_2Te_3 /Ицкевич и др.,

1963/ показывают уменьшение сопротивления как в полях устойчивости модификаций, так и при полиморфных переходах, происходящих при увеличении давления. Для Bi_2Te_3 IV и Bi_2Se_3 IV /Верещагин и др., 1971; Атабаева и др., 1973/ наблюдается положительный температурный коэффициент сопротивления. Все это, несомненно, указывает на общее усиление металлической составляющей химической связи под давлением, которое для соединений наиболее тяжелых элементов (Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3) приводит к изменению типа проводимости от полупроводникового к металлическому.

В рассматриваемой группе соединений весьма сложной является связь между полиморфизмом под давлением и морфотропией в рядах соединений. Модификации, устойчивые при высоких давлениях, могут быть изоструктурны соединению элемента, стоящего как ниже ($\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$), так и выше (Bi_2Se_3 II) в периодической системе элементов. В ряде случаев фазы, устойчивые при высоких параметрах, вообще не имеют структурных аналогов ($\delta\text{-As}_2\text{S}_3$, $\epsilon\text{-As}_2\text{S}_3$, $\gamma\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$, $\beta\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и др.).

ОБЪЕМНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Имеющиеся в литературе данные о термических и объемных эффектах плавления халькогенидов VB подгруппы являются неполными, а иногда противоречивыми. Так, например, неизвестны изменения объема при плавлении ($\Delta V_{\text{пл}}$) сульфида, селенида и теллурида мышьяка. Для Sb_2Se_3 В.М. Глазовым и др. /1969/ найдено, что $\Delta V / V_{\text{крист}} = 9,8\%$, а в работе М.П. Вукаловича и др. /1971/ изменения объема при плавлении в пределах ошибки эксперимента вообще не обнаружено. Энтальпия плавления Sb_2S_3 определялась трижды различными авторами, при этом получены значения: 72,2;

Таблица 14. Наклоны кривых плавления, термические и объемные эффекты при плавлении халькогенидов VB подгруппы

Соединение	Экспериментальные значения наклонов кривых плавления (dT/dP) при $P = 1$ атм (0,1 МПа)		Экспериментальные значения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) плавления		
	dT/dP , К/ГПа	Ссылка*	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)	Ссылка
As_2S_3	160	6	$28,7 \pm 1,2^{***}$	48,7	5
As_2Se_3	160	7	$40,8 \pm 1,3$	63,6	5
As_2Te_3	110	7	$55,9 \pm 1,5$	86,4	5
			$79 \pm 2,1$	92,1	4
Sb_2S_3	160	8	$47,15 \pm 2,5$	58,4	5
Sb_2Se_3	150	8	$54,3 \pm 1,1$	61,5	11
Sb_2Te_3	50	9	$98,8 \pm 4,2$	110,5	4
Bi_2S_3	70	9	$79,4 \pm 1,6$	77,4	11
Bi_2Se_3	41	10	$76,6^{***}$	78,3	12,13
Bi_2Te_3	22	9	$118,6 \pm 0,8$	138,2	4
			120,5	-	14
			121,4	-	15

*Ссылки на источники: (1) Глазов и др., 1969; (2) Вукалович и др., 1971; (3) Ball, 1963; (4) Термические константы веществ, 1968; (5) Mayers, Felty, 1970; (6) Киркинский и др., 1967; (7) Киркинский, Якушев, 1971г; (8) Киркинский и др., 1968; (9) Киркинский, Якушев, 1974г; (10) Якушев, Киркинский, 1974; (11) Glatz, Cardo, 1966; (12) Вигдорович и др., 1970; (13) Kubashewski, Ewans, 1958; (14) Howlett e.a., 1964; (15) Bolling, 1960; (16) Чернов, Дембовский, 1970; (17) Глазов и др., 1967

Окончание табл. 14

Соединение	Экспериментальные значения абсолютного (ΔV) и относительного ($\Delta V/V_{\text{крист}}$) изменения объема при плавлении			Рассчитанные значения объемных и термических эффектов при плавлении			
	$\Delta V, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$\Delta V/V_{\text{крист}}, \%$	Ссылка	$\Delta V, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$\Delta V/V_{\text{крист}}, \%$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{кДж/(моль} \cdot \text{K)}$
As ₂ S ₃	7,7 ^{***}	10,9	16	7,8	11,1	-	-
As ₂ Se ₃	-	-	-	10,2	12,6	-	-
As ₂ Te ₃	-	-	-	9,5	11,1	-	-
Sb ₂ S ₃	<u>11,3</u>	13,1	1	-	-	57,8	70,8
Sb ₂ Se ₃	9,6	9,8	1	9,2	10,57	-	-
	0	0	2	-	-	-	-
Sb ₂ Te ₃	3,5	3,2	1	5,5	5,5	-	-
	-	5,7	2	-	-	-	-
Bi ₂ S ₃	-	-	-	5,4	7,1	-	-
Bi ₂ Se ₃	4,0	4,1	11	-	-	-	-
	<u>3,5</u>	3,6	2	-	-	75,8	97,8
Bi ₂ Te ₃	3,25	3,2	17	3,0	2,8	-	-
	3,66	3,3	2	-	-	-	-
	-	4,3	3	-	-	-	-

^{***} Подчеркнутые значения приняты за исходные при расчетах.

^{**} Приведены разности мольных объемов кристаллов и стекла.

^{***} Значение, рассчитанное по формуле Кубашевского-Эванса (13).

$79,0 \pm 21,0$; $47,9 \pm 2,5$ кДж/моль. Собранные в литературе данные сведены в табл.14.

Экспериментально построенные кривые плавления халькогенидов VB подгруппы под давлением /Kirkinsky, Jakushev, 1971; Kirkinsky e. a., 1975; Киркинский и др., 1974/ позволяют рассчитывать по уравнению Клаузиуса-Клапейрона отсутствующие значения объемных эффектов ($\Delta V_{\text{пл}}$), энтропий ($\Delta S_{\text{пл}}$) и энтальпий ($\Delta H_{\text{пл}}$) плавления для этих соединений /Киркинский, 1975a/. Результаты расчетов также приведены в табл. 14.

Погрешность рассчитанных значений складывается из неточностей измерения температуры и давления, построения касательной кривой плавления и ошибки определения величин $\Delta H_{\text{пл}}$ или $\Delta V_{\text{пл}}$, принятых за исходные. По нашим оценкам, ошибка приведенных в таблице значений объемных и термических эффектов составляет около $\pm 7 - 10\%$ для соединений с большими (> 70 К/ГПа) значениями $dT_{\text{пл}} / dP$ и около $\pm 15\%$, если начальный наклон кривых плавления меньше 70 К/ГПа, а кривизна значительна.

Для халькогенидов мышьяка объемные эффекты плавления определены впервые. Рассчитанное значение $\Delta V_{\text{пл}}$ для As_2S_3 близко к различию молярных объемов аурипигмента и стекла при атмосферном давлении и комнатной температуре. В данном случае большой температурный коэффициент расширения стекла по сравнению с кристаллической фазой почти компенсируется увеличением объема при переходе аурипигмента в высокотемпературную полиморфную модификацию при $t = 270^\circ\text{C}$ ($\Delta V_{\alpha-\beta}$ -перехода по нашим оценкам составляет 1,6%).

Рассчитанное значение $\Delta V_{\text{пл}}$ для Sb_2Se_3 ($9,2 \pm 0,9 \text{ см}^3/\text{моль}$) в пределах погрешностей совпадает с прямым измерением В.М. Глазова и др. /1969/ ($9,6 \text{ см}^3/\text{моль}$) и показывает ошибочность данных, полученных в работе М.П. Вукаловича и др. /1971/, где скачок плотности при плавлении не был обнаружен. Последний результат обусловлен, по-видимому, плохим качеством исходного образца, плотность которого была определена равной $5,11 \text{ г/см}^3$, что сильно отличается от принятого значения $5,8 \text{ г/см}^3$.

Для теллуридов сурьмы и висмута, у которых измерены как энтальпии, так и объемные эффекты плавления, рассчитанные по начальным наклонам кривых плавления, значения $\Delta V_{\text{пл}}$ близки к результатам непосредственных экспериментальных измерений. Следует учесть, что ошибки расчетного и экспериментального определения скачка объема при плавлении для этих соединений - наибольшие среди всех халькогенидов VB подгруппы из-за малых величин $\Delta V_{\text{пл}}$ и $dT_{\text{пл}} / dP$.

Энтальпии и энтропии плавления рассчитаны нами также для сульфида сурьмы и селенида висмута. Полученное значение $\Delta H_{\text{пл}}$ для Sb_2S_3 близко к среднему из трех сильно различающихся меж-

Таблица 15. Наклоны кривых плавления, объемные и термические эффекты при плавлении соединений $A_2^V B_3^{VI}$ при атмосферном давлении

Элементы V группы	Элементы VI группы		
	S	Se	Te
	Наклоны кривых плавления, $dT_{пл} / dP$, К/ГПа		
As	160 ± 10	160 ± 10	110 ± 10
Sb	160 ± 10	150 ± 10	50 ± 5
Bi	70 ± 7	41 ± 8	22 ± 4
	Объемный эффект плавления, $\Delta V_{пл} / V_{крист}$, %		
As	11,1 ± 1,1	12,6 ± 1,3	11,1 ± 1,1
Sb	13,1 ± 1,3	10,6 ± 1,1	5,5 ± 1,1
Bi	7,1 ± 1,4	4,1 ± 0,8	2,8 ± 0,6
	Энтальпия плавления, кДж/моль		
As	28,7 ± 1,2	40,8 ± 1,3	55,9 ± 1,5
Sb	57,7 ± 1,2	54,3 ± 1,1	98,8 ± 4,2
Bi	79,4 ± 1,6	75,7 ± 0,4	118,6 ± 0,8
	Энтропия плавления, Дж/(моль·К)		
As	48,7 ± 2,1	63,6 ± 2,0	86,4 ± 2,3
Sb	70,7 ± 1,4	61,5 ± 1,2	110,5 ± 4,6
Bi	77,4 ± 1,6	97,5 ± 0,5	138,1 ± 1,0

ду собой экспериментальных значений (см. выше). Непосредственных калориметрических измерений энтальпии плавления Bi_2Se_3 проведено не было, но интересно отметить хорошее совпадение нашего термодинамического расчета с расчетом по формуле Кубашевского-Эванса /Вигдорович и др., 1970/.

В настоящее время получены значения объемных эффектов, энтальпий и энтропий плавления для всех халькогенидов VB подгруппы, что позволяет выявить общий характер их изменения.

Как видно из табл. 15, для халькогенидов сурьмы и висмута характерно уменьшение объемных эффектов плавления при анионном замещении на элементы с большими атомными номерами, а в ряду халькогенидов мышьяка $\Delta V_{пл}$ остается приблизительно постоянным. Снижение $\Delta V_{пл}$ наблюдается также при переходе к соединениям с

более тяжелым катионом (с одним исключением при переходе от сульфида мышьяка к сульфиду сурьмы). Минимальные значения превращений объема при плавлении имеют соединения наиболее тяжелых элементов, имеющие слоистый тетрадимитовый тип кристаллической структуры: Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 .

Энтропии и энтальпии плавления, в противоположность объемным эффектам, в общем, увеличиваются при анионном и катионном замещении на более тяжелый элемент, и наибольшие значения $\Delta S_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ наблюдаются у теллуридов и селенидов висмута и сурьмы со структурой типа тетрадимита.

Отмеченные закономерности изменения объемных и термических эффектов могут быть объяснены следующим образом.

При переходе к соединениям с большими атомными номерами уменьшается разница электроотрицательностей катионов и анионов, уменьшается ширина запрещенной зоны, возрастает электропроводность в твердом и жидком состоянии – все это свидетельствует об усилении металлической составляющей химической связи. Металлы, как известно, отличаются более "мягким" потенциалом отталкивания, т.е. более низким значением показателя степени n , характеризующего зависимость отталкивания от расстояния между атомами в формуле Борна-Ланде для энергии кристаллической решетки (см. например, /Урусов, 1975/ и гл. VI).

Как показывают результаты численного решения на ЭВМ многочастичных задач методом Монте-Карло (см., например, /Hoover, Ross, 1971/), значения относительного скачка объема при плавлении растут, а приращения энтропии слабо изменяются с увеличением m в системах частиц, взаимодействующих по закону $\varphi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m$, где ϵ и σ – постоянные с размерностью энергии и длины, r – расстояние между частицами. Эти расчеты являются хорошей моделью только для одноатомных веществ, расположение атомов в которых в твердом состоянии близко к плотнейшей упаковке. Изменения энтропии и объема при плавлении соединений зависят также от конкретных кристаллических структур и эффектов разупорядочения катионов и анионов в расплаве. Рассмотрим, как должны изменяться $\Delta V_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ в халькогенидах VB подгруппы под действием этих факторов.

Особенностью кристаллической структуры соединений тяжелых элементов является соседство слоев, сложенных одноионными атомами. Так как между слоями взаимодействие очень слабое, плотность заполнения пространства в данной структуре сравнительно невысокая. Ввиду того что строение расплавов соединений одного ряда периодической системы элементов меняется постепенно, о чем свидетельствуют, например, непосредственные рентгеноструктурные исследования стекол халькогенидов мышьяка /Вайполия, Порай-Кошиц, 1960; Chang, Dove, 1974/, увеличение объема при плавлении соединений с тетрадимитовым типом кристаллической решетки будет ниже, чем для их более легких аналогов.

При переходе к соединениям тяжелых элементов энтропии плавления изменяются не только за счет структурных факторов, но и за счет увеличения вероятности обмена мест между катионами и анионами в расплаве, поскольку различие электроотрицательности между ними снижается. Косвенным подтверждением этого может служить правильная оценка энтропий плавления Bi_2Se_3 , основанная на допущении такого разупорядочения в расплаве /Вигдорович и др., 1970/.

Таким образом, ход изменения объемных эффектов и энтропий плавления в халькогенидах VB подгруппы связан с изменением характера химической связи, морфотропными переходами и нарушением ближнего порядка катионов и анионов при плавлении.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Снижение величин объемных эффектов и рост энтропий плавления при переходе к соединениям более тяжелых элементов обуславливают отчетливо выраженную тенденцию уменьшения начальных наклонов кривых плавления от халькогенидов мышьяка к халькогенидам сурьмы и висмута и от сульфидов к селенидам и теллуридам (см. табл. 15). При анионном замещении на более тяжелые элементы растет также вторая производная температуры по давлению.

Отмеченная тенденция обусловлена увеличением степени металличности связи в соединениях более тяжелых элементов, что сопровождается уменьшением потенциала отталкивания. Показатель степени в формуле Борна-Ланде (см. гл. 6) n , характеризующий зависимость сил отталкивания от расстояния между атомами, связан с константой "с" уравнения Симона $P + P_0 = bT_{пл}^c$ /Стишов, 1968/ соотношением $n = \frac{3}{c-1}$ (P_0 и b - константы). Следовательно, снижение n приводит к уменьшению $dT_{пл} / dP$.

Из рис. 34, 35 и табл. 15 четко видна еще одна закономерность в изменении характера кривых плавления. Изоструктурные соединения имеют близкие значения $dT_{пл} / dP$; при переходе к соединению с иным типом кристаллической структуры наклоны кривых и их кривизна существенно изменяются.

Соединения элементов с большими номерами, обладающие тетрадимитовым типом структуры, имеют наименьшие наклоны кривых плавления и наибольшую скорость их уменьшения с давлением. Очень характерной чертой является наличие максимумов на кривых плавления Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Можно было ожидать, что и третье соединение из этой группы, имеющее тетрадимитовую решетку, - Bi_2Se_3 под давлением ведет себя подобным же образом. Как было показано выше, действительно, селенид висмута имеет малый начальный наклон кривой плавления и тенденцию к максимуму. Однако знак $dT_{пл} / dP$ не изменяется, так как при давлениях больших 1,6 ГПа плавление становится инконгруэнтным. Максимум в данном случае наблюдается на линии перитектического плавления.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА
В ПРИРОДЕ

К исследованной группе соединений относятся минералы: аурипигмент, антимонит, висмутин, гуанахуатит, теллуrowисмутит и другие, представляющие собой твердые растворы или соединения промежуточного состава. Все они имеют гидротермальное происхождение, а аурипигмент, антимонит, висмутин, кроме того, образуются в вулканических экзгальциях /Годовиков, 1975/.

Необходимость исследования полиморфизма и устойчивости минералов при давлениях, превышающих обычно реализующиеся в гидротермальных месторождениях, вызвана возможностью кристаллизации фаз вне полей их равновесного существования и смещением фазовых границ при образовании твердых растворов.

Из исследованных халькогенидов As_2S_3 и Bi_2Se_3 имеют полиморфные превращения в области малых давлений. Как показали наши эксперименты, красная модификация сульфида мышьяка $\beta - As_2S_3$ устойчива только при температурах выше $170^\circ C$ и не может быть закалена. Изоморфные примеси в природных аурипигментах также не оказывают стабилизирующего действия на структуру $\beta - As_2S_3$. Таким образом, несмотря на то, что сульфид мышьяка в природе может кристаллизоваться в виде β -формы, существование его на поверхности земли в этой модификации невозможно. Из-за близкого сходства кристаллических структур обеих модификаций (см. гл. 3) превращение не сопровождается разрушением монокристаллов. Возможным признаком первоначальной кристаллизации As_2S_3 в форме β -модификации (т.е. при температуре выше $170^\circ C$) является зеленоватый оттенок аурипигмента, который является у образцов, претерпевших обратимый полиморфизм в искусственных условиях.

В связи с сильно выраженной склонностью As_2S_3 к стеклообразованию, при плавлении аурипигмента возможно образование стекла. Такую природу, по-видимому, имеет стеклообразный минерал джеромит — сульфид мышьяка с примесью селена, найденный в колчеданном месторождении штата Аризона (США), которое подверглось действию подземного пожара /Минералы, 1960, т. 1/.

Сохранение аурипигмента в метаморфизованных гидротермальных месторождениях указывает на верхнюю температурную границу пострудного метаморфизма, которая может быть определена по кривой плавления минерала под давлением (см. рис. 22).

Обратимое полиморфное превращение Bi_2Se_3 зафиксировано пока только по скачку электросопротивления /Атабаева и др., 1973а/. Влияние изоморфных примесей на равновесные параметры перехода и его кинетику не изучено; для фазы, устойчивой при повышенных температурах и давлениях, пока нет рентгеновских данных, поэтому вопрос о возможности нахождения этой фазы в природе остается открытым.

Как показывает фазовая диаграмма Bi_2Se_3 (см. рис. 35), ромбическая модификация чистого селенида висмута не может образоваться в природных гидротермальных процессах. Данные по системе $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ при атмосферном давлении /Дьячкова, 1961; Годовиков, Ненашева, 1965/ и проведенная нами оценка смещения границ твердых растворов под влиянием давления позволяют полностью согласиться с заключением А.А. Годовикова и В.А.Кляхина /1966/ о том, что богатые селеном составы этой системы в природе должны кристаллизоваться в тригональной форме, а богатые серой – в ромбической, и выделение двух минеральных видов – гуанахуатита и селенистого висмутита – обосновано как разрывом смесимости в ряду, так и в структурном отношении.

Исследование Sb_2S_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2S_3 , Bi_2Te_3 при высоких давлениях и температурах свидетельствует о большой устойчивости структур антимонита, висмутита и тетрадимита и однозначно доказывает невозможность нахождения этих соединений в других полиморфных модификациях даже в присутствии изоморфных примесей, характерных для них.

Существенно иная кристаллохимия халькогенидов мышьяка, с одной стороны, халькогенидов сурьмы и висмута – с другой, является одной из причин ограниченной изоморфной смесимости этих элементов и их упорядочения при совместном нахождении (например, в минерале гетчеллите AsSbS_3).

Глава 6

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА И СТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Первое обобщение по кристаллохимическим закономерностям полиморфизма при высоких температурах и давлениях было сделано В.М. Гольдшмидтом /1937/ исходя из полученных к тому времени результатов расшифровок кристаллических структур химических соединений рентгеновским методом. Позже многие исследователи не-

однократно обсуждали эти вопросы на основе новых данных по изучению полиморфных модификаций, синтезированных в условиях высоких температур и давлений /Соболев, 1949; Neuhaus, 1964; Евдокимова, 1966; Seifert, 1968; Руманс, 1969; Верешагин, Кабалкина, 1979; Годовиков, 1979 и др./.

Используя полученные нами результаты исследования халькогенидов VB подгруппы – соединений со сложным характером химической связи, рассмотрим установленные ранее правила полиморфизма и закономерности строения фазовых P – T-диаграмм (см. также /Киркинский и др., 1976a/).

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРАВИЛА ПОЛИМОРФИЗМА И ИХ ОГРАНИЧЕНИЯ

Правило об изменении координации при полиморфизме было сформулировано впервые В.М. Гольдшмидтом /1937, с. 58/: "Об отношении полиморфии к координационному числу мы можем высказать следующее положение: при полиморфном превращении с изменением координационного числа стабильным при высоких температурах является кристаллическое строение с низким координационным числом, стабильным при высоких давлениях – строение с высоким координационным числом. С возрастающей температурой и убывающим давлением существует таким образом склонность к уменьшению координационного числа, ведущая, наконец, к явлению испарения".

В.С. Соболев /1949/ рассмотрел вопрос о зависимости координационных чисел катионов в кристаллических решетках от соотношений размеров, поляризующего действия ионов, химизма среды, условий кристаллизации, температуры и давления и сформулировал общие правила. В отношении термодинамических параметров правила приведены в следующей формулировке: "Повышение температуры способствует физико-химическим превращениям с понижением координационного числа катионов в кристаллической решетке в том случае, если соответствующие полиэдры не представляют собой комплексных анионов. Повышение давления должно способствовать физико-химическим реакциям с повышением координационного числа".

Впоследствии это правило неоднократно обсуждалось в работах кристаллохимиков (см., например /Buerger, 1961; Neuhaus, 1964; Seifert, 1968; Руманс, 1969/), отмечались некоторые ограничения этого правила. Так, А. Нойхауз /Neuhaus, 1964/ указал, что увеличение координационного числа под давлением испытывают атомы в координационных структурах; в соединениях со сложной кристаллической структурой следует рассматривать только комплексные группировки вокруг малых и средних по величине катионов. Для металлических иттербия и стронция под давлением наблюдался переход от координационного числа 12 к 8 (объемно центрированная структура), что связано с изменением их электронного строения и уменьшением межатомных расстояний /Hall e.a., 1963; Jayaraman e.a., 1963/. Для ионно-ковалентных соединений подобных исключений не наблюдалось.

Существуют две главные причины увеличения координационных чисел под давлением. Первая из них связана с большей плотностью заполнения пространства сферами равного радиуса при увеличении их координации друг относительно друга. Другая причина проявляется в соединениях, состоящих из атомов двух или нескольких сортов, и обусловлена большей сжимаемостью более крупных ионов (обычно анионов) по сравнению с маленькими ионами (обычно катионами), что приводит к возрастанию способности катионов удерживать около себя большее число анионов.

Рассматривая первую причину, следует отметить, что увеличение плотности при возрастании координационных чисел существенно меньше, чем это должно следовать из чисто геометрических расчетов. Причина этого несоответствия связана с тем, что с увеличением координационного числа одновременно возрастает взаимное отталкивание электронных оболочек атомов-лигандов между собой, что отражается коэффициентом "В" в формуле Борна-Ланде для энергии кристаллической структуры (U):

$$U = -N \frac{Ae^2}{r} + \frac{B}{r^n},$$

где A - константа Маделунга; r - межатомное расстояние; B - произведение коэффициента пропорциональности для отталкивания одной ионной пары на число таких пар; N - число Авогадро; e - заряд; n - показатель степени, характеризующий взаимное отталкивание ионов.

Отсюда следует, что для двух структур p и q $(r_p/r_q)^{n-1} = K_p A_p / K_q A_q$ /Руманс, 1969/, где K_p и K_q - координационные числа катионов в структурах p и q; A_p и A_q - константы Маделунга в структурах p и q; n - показатель степени в формуле Борна-Ланде.

Учет указанного фактора приводит к незначительному отличию плотностей структур с разными координационными числами. При большей сжимаемости кристаллической структуры с меньшим координационным числом соотношение плотностей может измениться на обратное, что, по-видимому, имеет место для стронция.

В изученных халькогенидах VB подгруппы координационное правило давления, в общем, выполняется. Так, например, при полиморфном переходе селенида мышьяка, изоструктурного аурипигменту, в β -As₂Se₃, модификацию, устойчивую при давлениях выше 1,5 ГПа, происходит увеличение координации половины атомов мышьяка от тройной до шестерной (октаэдрической).

Другим примером является переход под давлением Bi₂Se₃ из тригональной в ромбическую модификацию с увеличением координационного числа атомов висмута от 6 до 7. Однако последний случай одновременно показывает, что для соединений со сложной структурой трактовка этого правила не столь проста. Дело в том, что в ромбической модификации Bi₂Se₃ один из сортов атома висмута

в ней имеет 5 ближайших соседей, а 2 находятся на большем расстоянии, в то время как другой сорт имеет 3 ближайших соседа, а 4 — удалены. Таким образом, общее возрастание координации одновременно сопровождается снижением числа ближайших соседей.

Следует отметить также, что многие из изученных полиморфных переходов в сульфиде и теллуриде мышьяка не сопровождаются существенными изменениями плотности, что вероятнее всего свидетельствует о сохранении координационных чисел атомов при переходе.

Координационное правило температуры является значительно менее общим. Нарушения этого правила отмечались даже для простых ионных соединений, например для халькогенидов с алмазоподобной кристаллической структурой, шпинелей и т.д. Очевидно, что случаи невыполнения этого правила должны еще чаще иметь место в соединениях со сложной кристаллической структурой и химической связью промежуточного характера между ионной, ковалентной и металлической. К таким соединениям относятся изученные нами халькогениды VB подгруппы. Так, для селенида мышьяка линия равновесия α - и β -модификаций имеет отрицательный наклон на P-T-диаграмме, т.е. β -форма является фазой высоких давлений и температур (см. рис. 25). Следовательно, при изобарическом повышении температуры произойдет переход в полиморфную модификацию, координационное число половины атомов мышьяка в структуре которой повышается с 3 до 6. Увеличение координационного числа при полиморфном переходе с повышением температуры происходит также в селениде висмута, для которого фаза высокого давления $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$ с координационным числом атомов висмута, равным 7, одновременно является высокотемпературной по отношению к исходной тригональной фазе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{I}$ с шестерной координацией атомов висмута. Расшифровка кристаллических структур полученных нами новых фаз высокого давления, по-видимому, значительно расширит число подобных примеров.

Таким образом, большой экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, свидетельствует о том, что координационное правило температуры имеет столь много исключений, что имеет смысл говорить только о статистической закономерности более частого наблюдения случаев уменьшения координационных чисел при полиморфных переходах с ростом температуры по сравнению со случаями, когда координация возрастает.

ГОМОЛОГИЧЕСКОЕ ПРАВИЛО ПОЛИМОРФИЗМА И ЕГО ОГРАНИЧЕНИЯ

Рассмотренные в предыдущем параграфе координационные правила полиморфизма хотя и полезны, но не позволяют однозначно предсказать структуру фаз, устойчивых при высоких давлениях и температурах. Причина этого заключается не только в статистическом характере координационного правила температуры, но и в разнообразии

возможных вариантов структур с более высокими координационными числами атомов. Особенно это относится к сложным кристаллическим структурам и соединениям, включающим в свой состав несколько элементов.

Более информативным является правило, по-видимому впервые сформулированное Р.Х. Венторфом /Wentorf, 1962/: химические элементы и соединения под давлением приобретают структуру своих более высоких гомологов; если все члены одного гомологического ряда имеют одинаковые структуры при высоких давлениях, то давление перехода падает с повышением атомного номера и соответственно увеличением отношения атомных радиусов катиона и аниона.

Эта закономерность была названа А. Нойхаузом /Neuhaus, 1964/ гомологическим правилом давления, им же были рассмотрены примеры выполнения этого правила для элементов и некоторых простых ионно-ковалентных соединений.

В изученных халькогенидах VB подгруппы – соединениях с довольно сложными кристаллическими структурами – в ряде случаев гомологическое правило давления нарушается. Так, например, ни одна из модификаций высокого давления халькогенида мышьяка не изоструктурна халькогенидам сурьмы и висмута. Селенид мышьяка под давлением приобретает структуру фазы $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$, т.е. соединения, имеющего не большее, а меньшее отношение размеров катиона и аниона.

Из всех изученных нами полиморфных переходов данное правило выполняется только в одном случае: при полиморфизме селенида висмута фаза высокого давления Bi_2Se_3 изоструктурна висмутину, т.е. гомологу с большим отношением размеров катиона и аниона.

Таким образом, для соединений со сложным характером связи правило Венторфа имеет много исключений.

На основе полученных нами и имеющихся в литературе данных гомологическое правило давления можно сформулировать в следующем, более общем виде.

Кристаллические фазы, устойчивые при высоких давлениях, изоструктурны полиморфным модификациям других соединений элементов той же подгруппы периодической системы, обычно с большим отношением радиусов катиона и аниона.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ХИМИЧЕСКИ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К настоящему времени накоплен и обобщен большой материал по полиморфизму и фазовым диаграммам элементов /Евдокимова, 1966; Cannon, 1974; Тонков, 1979; Верещагин, Кабалкина, 1979; Годовиков, 1979/.

В.В. Евдокимовой /1966/ было отмечено, что Р – Т-диаграмм

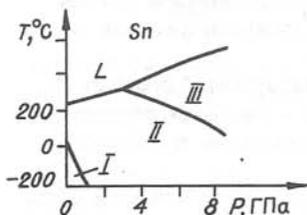
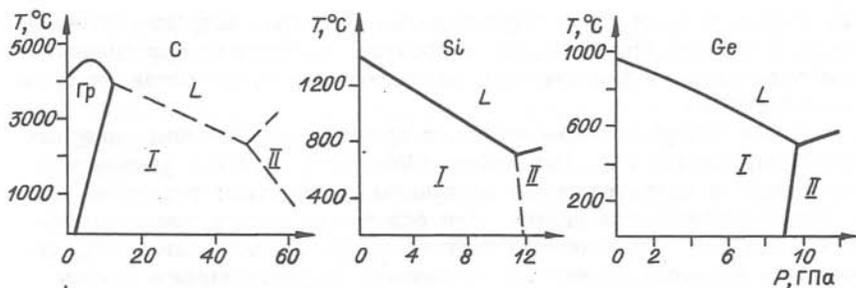


Рис. 38. Закономерное изменение фазовых диаграмм в ряду элементов на примере IVB подгруппы периодической системы: углерод, кремний, германий и олово.

I - кубическая фаза со структурой алмаза; II - тетрагональная металлическая фаза со структурой белого олова; III - тетрагональная объемно центрированная фаза; Gr - графит; L - расплав.

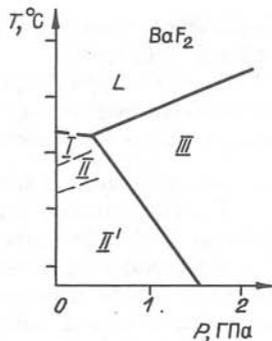
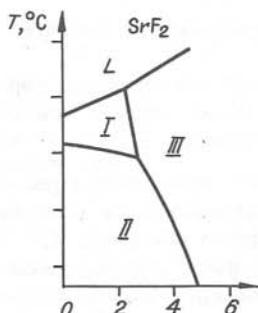
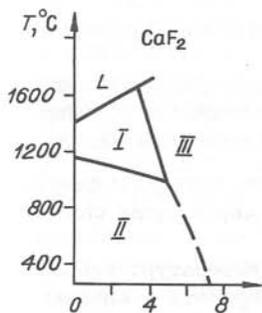


Рис. 39. Закономерное изменение фазовых диаграмм в ряду соединений на примере фторидов IIA подгруппы периодической системы: CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 .

I - тетрагональная фаза; II - кубическая фаза типа флюорита; II' - упорядоченная фаза BaF_2 ; III - орторомбическая фаза типа $\alpha\text{-PbCl}_2$; L - расплав.

мы элементов одной и той же группы периодической системы имеют сходный общий вид, однако постепенно они изменяются, стягиваясь в области меньших давлений и температур по мере роста порядкового номера.

На рис. 38 приведены фазовые P - T-диаграммы элементарных веществ IVB подгруппы периодической системы: углерода, кремния,

германия и олова, обобщенные по работам различных авторов Е.Ю. Тонковым /1979/. Обозначения полиморфных модификаций олова изменены для сохранения единообразия с фазами других элементов этой подгруппы. Для всех рассматриваемых простых веществ характерна кубическая фаза с алмазной структурой и тетрагональная металлическая фаза, устойчивая в области более высоких давлений и температур. Переход I \rightarrow II сдвигается по мере роста порядкового номера элемента в область более низких давлений. Для олова известна также модификация с тетрагональной объемно центрированной структурой (III). Можно ожидать, что подобная фаза будет обнаружена и у германия, кремния и углерода, но в области более высоких давлений и температур.

Значительно меньше систематических данных по фазовым Р - Т-диаграммам соединений элементов, относящихся к одной группе периодической системы. В качестве примера закономерного изменения фазовых диаграмм на рис. 39 изображены Р - Т-диаграммы фторидов кальция, стронция и бария /Тонков, 1983/. Общая картина фазовых переходов сохраняется у всех этих соединений, но области устойчивости фаз с аналогичной структурой у фторидов элементов с большими атомными номерами смещаются в сторону низких давлений. Аналогичные закономерности имеют место для галогенидов щелочных металлов, орто- и метасиликатов и германатов щелочных металлов.

Представленные в главе 3 фазовые Р - Т-диаграммы являются одним из немногих примеров исследования целой группы химически родственных соединений со сложным характером химической связи.

Анализ приведенного выше экспериментального материала по фазовым диаграммам (см. рис. 22, 25, 31, 34-36) и кристаллохимии халькогенидов VB подгруппы периодической системы показывает, что сходство равновесных диаграмм состояния проявляется в подобии кривых плавления изоструктурных фаз, в то время как изменение областей устойчивости полиморфных модификаций на Р - Т-диаграммах в соответствующих рядах соединений не подчиняется простой закономерности.

Таким образом, для соединений со сложным характером связи типичны разнообразие кристаллического строения и отсутствие прямой зависимости между полиморфизмом и морфотропией в рядах химических аналогов. Для таких соединений очень трудно достоверно предсказать кристаллическую структуру модификаций высокого давления и области их устойчивости на Р - Т-диаграммах даже в тех случаях, когда известны фазовые диаграммы соединений-аналогов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечислим основные результаты проведенных исследований.

В данной работе решались три основные задачи, сформулированные во введении.

Первая из задач – создание аппаратуры и методик исследования фазовых равновесий при высоких давлениях применительно к халькогенидным системам.

Авторами создана удобная в эксплуатации и надежно работающая установка, позволяющая проводить термический анализ при гидростатических давлениях до 3 ГПа и температурах до 800°C с прецизионным определением линий фазовых переходов. Разработаны новые конструкции сосудов высокого давления с большими рабочими объемами (150 см³ и более) и эффективной системой охлаждения. Разработаны методики высокотемпературного нагрева в гидростатических аппаратах, позволяющие повысить температурный диапазон исследований до 1200°C. Предложены конструкции двухслойных ампул, позволяющие исследовать химически активные халькогениды в условиях изоляции от жидкости, передающей давление.

Разработанные конструкции аппаратов высокого гидростатического давления, ячеек для термического анализа, электроизмерительных схем автоматической записи температуры и давления могут быть рекомендованы широкому кругу экспериментаторов, исследующих фазовые переходы и равновесия в самых различных системах.

На базе твердофазового аппарата типа "наковальня с лункой и тороидом" (НЛТ) создана установка для исследования фазовых равновесий методом отжига и закалки при квазигидростатических давлениях до 10 ГПа и температурах до 1500°C. Усовершенствована технология изготовления наиболее нагруженных деталей аппарата; предложены конструкции нагревателей для рабочих ячеек, уменьшающие температурные градиенты в рабочей ячейке и увеличивающие полезный рабочий объем; усовершенствованы методики градуировки аппарата по давлению и температуре.

Найден способ создания гидростатического давления и повышения его уровня в твердофазовых аппаратах, основанный на использовании веществ и эвтектических смесей с точками плавления при заданном давлении более низкими, чем температура нагревателя.

Использованная и модернизированная аппаратура твердофазового давления отличается простотой и надежностью в работе и может быть рекомендована для исследования фазовых равновесий при давлениях до 10 ГПа.

При построении фазовых Р - Т-диаграмм целесообразно сочетать экспрессный метод ДТА, позволяющий фиксировать плавление и обратимые полиморфные переходы, и более трудоемкий метод отжига и закалки, необходимый для определения линий равновесий фаз, имеющих низкие скорости взаимных переходов.

Второй основной задачей работы было изучение полиморфизма и построение фазовых диаграмм халькогенидов VB подгруппы при высоких давлениях.

Основные данные, полученные в результате проведенных на созданной аппаратуре экспериментальных исследований, следующие.

1. Построена фазовая Р - Т-диаграмма As_2S_3 до давления 2 ГПа. Определены линии обратимого α - β -перехода и плавления β -модификации. Методом высокотемпературной дифрактометрии доказана близость кристаллических структур α - и β -форм. При давлениях 5-6 ГПа открыты новые полиморфные модификации As_2S_3 (ϵ и δ), охарактеризованы их физические свойства.

2. Изучена фазовая Р - Т-диаграмма As_2Se_3 до давления 2 ГПа. При давлении выше 1,2 ГПа получена ранее неизвестная полиморфная модификация (β), для которой установлена пространственная группа $C2/m$ и рассчитаны параметры моноклинной ячейки. Измеренное увеличение плотности при α - β -превращении (на 8,1%) связано с переходом половины атомов мышьяка из тройной в шестерную координацию. Построена линия α - β -равновесия. При давлениях 3,5-4,5 ГПа и температурах выше 700°C синтезирована еще одна новая полиморфная модификация As_2Se_3 (γ), с плотностью на 5,7% меньшей, чем у β -фазы.

3. Открыта новая полиморфная модификация As_2Te_3 (β), построена линия α - β -равновесия. Установлен переход конгруэнтного плавления As_2Te_3 при давлениях выше 0,85 ГПа в инконгруэнтное. При кристаллизации под давлением синтезировано новое соединение $AsTe_2$. Построена принципиальная схема эволюции фазовой диаграммы бинарной системы As - Te под давлением.

4. Экспериментально исследованы фазовые Р - Т-диаграммы халькогенидов сурьмы: Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 и Sb_2Te_3 до давления 1,0-2,7 ГПа. При давлении 6,0 ГПа и температуре около 1500°C получена ранее неизвестная полиморфная модификация β - Sb_2S_3 с плотностью, близкой к исходной α -форме.

5. Исследовано плавление под давлением и построена фазовая Р - Т-диаграмма халькогенидов висмута - Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 - до давлений 2,2 - 2,7 ГПа. Показана устойчивость

висмутина до давления 10 ГПа. Построена линия равновесия тригональной и ромбической модификаций Bi_2Se_3 , более точно определено изменение плотности при их переходе. Установлено, что при давлениях выше 1,65 ГПа плавление Bi_2Se_3 становится инконгруэнтным с разложением на фазу $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}$ и жидкость.

6. В условиях, исключающих взаимодействие исследуемых халькогенидов с рабочей жидкостью, подтверждены пологие максимумы на кривых плавления Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 в области 1,5 - 1,7 ГПа, координаты которых по температуре и давлению хорошо согласуются с данными С.М. Стишова и Н.А. Тихомировой /1965/. Тенденция к максимуму проявляет кривая плавления третьего соединения с тетрадимитовым типом кристаллической структуры Bi_2Se_3 .

7. На основе полученных в работе и имеющихся в литературе данных предложена классификация кристаллических структур халькогенидов VB подгруппы. Для кристаллохимии соединений типа $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ характерны разнообразие кристаллических структур соединений, их специфичность для данной группы, сочетание ковалентной, ван-дер-ваальсовой и металлической связей; роль последней возрастает при переходе к полиморфным модификациям высокого давления.

8. По уравнению Клаузиуса-Клапейрона рассчитаны объемные эффекты плавления As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2S_3 и Bi_2Te_3 . Для трех халькогенидов мышьяка и сульфида висмута $\Delta V_{\text{пл}}$ найдено впервые, для остальных соединений получено хорошее согласие с результатами непосредственных измерений. Для Sb_2S_3 определены энтропия и энтальпия плавления, значения которых находятся между двумя сильно отличающимися экспериментальными значениями.

9. На основе экспериментальных результатов рассмотрена устойчивость минералов халькогенидов VB подгруппы (антимонита, аурипигмента, висмутина, гуанахуатита, теллуrowисмутита, тетрадимита и др.) и возможность обнаружения фаз высокого давления в природе.

И наконец, в плане решения третьей задачи, поставленной в работе, выявлены некоторые закономерности полиморфизма, фазовых переходов и диаграмм состояния в группах родственных соединений со сложным характером химической связи.

Установлено уменьшение объемных эффектов и наклонов кривых плавления, увеличение энтропий и энтальпий плавления при переходе к соединениям с большими атомными номерами. Изменения этих величин связаны с увеличением металлического характера связи в этих направлениях, что сопровождается уменьшением потенциала атомного отталкивания.

На примерах изученных полиморфных переходов в халькогенидах VB подгруппы показаны ограничения кристаллохимических правил по-

лиморфизма: координационных правил температуры и давления В.М. Гольдшмидта и гомологического правила давления Р.Х. Венторфа для соединений со сложным характером химической связи. Для таких соединений сходство диаграмм состояния проявляется в близком наклоне кривых плавления изоструктурных полиморфных модификаций, положение их областей устойчивости на $P - T$ -диаграммах изменяется в рядах химических аналогов сложным образом. Кристаллические структуры фаз, устойчивых при высоких давлениях, изоструктурны полиморфным модификациям других соединений той же подгруппы, обычно с ббльшим отношением радиусов катиона и аниона.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Харитонович К.Ф. Исследование диаграммы состояния системы $\text{Bi} - \text{Se}$. - Журн. неорган. химии, 1960, т. 5, вып. 9, с. 2011-2016.
- Аверкин А.А., Гольцман Б.М., Жапаров Ж.Ж., Кутасов В.А. Изменение электрических свойств теллурида сурьмы при всестороннем давлении. - Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 11, с. 3356-3357.
- Алабужев Б.А. Установка дифференциального и производного термического анализа. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск: Наука, 1969, с. 168-174.
- Атабаева Э.Я., Бенделиани Н.А., Попова С.В. Полиморфизм Bi_2Se_3 при высоких давлениях и температурах. - Физика твердого тела, 1973а, т. 15, № 12, с. 3508-3512.
- Атабаева Э.Я., Ицкевич Е.С., Машков С.А. и др. Полиморфизм теллурида висмута при высоких давлениях и температурах. - Физика твердого тела, 1968, т. 10, № 1, с. 62-65.
- Атабаева Э.Я., Машков С.А., Попова С.В. Кристаллическая структура новой модификации Bi_2Se_3 . - Кристаллография, 1973б, т. 18, вып. 1, с. 173-174.
- Бакакин В.В., Годовиков А.А. Кристаллоструктурные особенности минералов с неполновалентными катионами р-элементов. III. Тиоангидриды и "игльчатые" тиосоли. - Минерал. журн., 1981, т. 3, № 6, с. 23-37.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. - М.: Недра, 1976. - 344 с.
- Берг Л.Г. Введение в термографию. - М.: Недра, 1969. - 368 с.
- Береснев Б.И., Мартынов Е.Д., Родионов К.П., Булычев Д.К., Рябинин Ю.Н. Пластичность и прочность твердых тел при высоких давлениях. - М.: Недра, 1970. - 162 с.
- Богданов В.С. Исследование процесса плавления при давлении с целью создания метода измерения сверхвысоких давлений. Автореф. канд. дис. - М., 1969. - 22 с.
- Богданов В.С., Мирошников А.П. Исследование кривой плавления ртути до 40000 кгс/см^2 . - Тр. метрол. ин-тов СССР, 1969, вып. 104. Исследования в области высоких давлений, с. 33-42.
- Бокша С.С., Шаховской Г.А. Аппаратура сверхвысокого давления с одновременным получением высоких температур. - Приборы и техника эксперимента, 1958, № 3, с. 86-90.
- Бородовский В.А. Синтез сернистых соединений мышьяка, их кривая плавления и превращения. - Протоколы Об-ва естествоиспытателей при Юрьев. ун-те, 1906, т. 14, с. 159-182.
- Бриджмен П.В. Новейшие работы в области физики высоких давлений. М.: ИЛ, 1948. - 299 с.
- Бурова Л.Л. О методах искусственного старения манганиновых манометров сопротивления. - Тр. метрол. ин-тов СССР, 1969, вып. 104. Исследования в области высоких давлений, с. 49-52.

- Бутузов В.П., Шаховской Г.П., Гоникберг М.Г. Мультипликатор для проведения исследований при сверхвысоких давлениях. - В кн.: Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1955, вып. 1, с. 233-238.
- Вайполин А.А. Уточнение структуры кристаллического As_2Se_3 нахождением вероятных поправок к координатам атомов. - Кристаллография, 1965, т. 10, № 5, с. 596-600.
- Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка. - Физика твердого тела, 1960, т. 2, вып. 7, с. 1656-1665.
- Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка. Стеклообразное и кристаллическое состояния в системе $As_2Se_3 - As_2Te_3$. - Физика твердого тела, 1963, т. 5, вып. 1, с. 256-262.
- Василевский М.М. Определение удельного веса твердых тел по микронавескам. - Завод. лаб., 1960, № 10, с. 1170-1171.
- Верещагин Л.Ф., Бакуль В.Н., Семерчан А.А. и др. Пат. 3746484 (США). Устройство для создания высокой температуры и высокого давления. 1973.
- Верещагин Л.Ф., Атабаева Э.Я., Бенделиани Н.А. Исследование фазовой диаграммы Bi_2Te_3 при высоких давлениях и температурах. - Физика твердого тела, 1971, т. 13, вып. 8, с. 2452-2454.
- Верещагин Л.Ф., Ицкевич Е.С., Атабаева Э.Я., Попова С.В. О новой модификации Bi_2Se_3 . - Физика твердого тела, 1964, т. 6, вып. 7, с. 223 - 225.
- Верещагин Л.Ф., Кабалкина С.С. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. - М.: Наука, 1979. - 174 с.
- Верховская К.А., Григас И.П., Фридкин В.М. Фазовые переходы в монокристалле Sb_2S_3 . - Физика твердого тела, 1968, т. 10, вып. 7, с. 2015 - 2017.
- Вигдорович В.Н., Евсеев В.А., Крестовников А.Н. Ликвидус Р - Т-х-диаграммы состояния двухкомпонентных систем вблизи химического соединения. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1970, т. 6, № 11, с. 1913-1916.
- Вигдорович Е.Н., Устюгов Г.П., Вигдорович Н.Д. Фазовое равновесие в системе теллур - мышьяк. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1972, т. 8, № 4, с. 759-760.
- Вукалович М.П., Александров А.А., Охотин В.С. Плотность Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Se_3 в твердом и жидком состояниях. - В кн.: Теплофизические свойства твердых веществ. М.: Наука, 1971, с. 24-29.
- Глазов В.М., Глаголева Н.Н., Евгеньева С.Б. Зависимость плотности халькогенидов сурьмы в твердом и жидком состоянии от температуры. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 7, с. 1181-1184.
- Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. - М.: Недра, 1967. - 245 с.
- Годовиков А.А. Минералогия. - М.: Недра, 1975. - 519 с.
- Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. - Новосибирск: Наука, 1979. - 181 с.
- Годовиков А.А., Ильяшева Н.А., Федорова Ж.Н. Уточнение диаграммы состояния системы $Bi - Bi_2Se_3$. - Геология и геофизика, 1966, № 12, с. 123 - 124.

- Годовиков А.А., Кляхин В.А. Гуанахуанит и парагуанахуанит. - Геология и геофизика, 1966, № 7, с. 56-66.
- Годовиков А.А., Ненашева С.Н. Рентгенографическое исследование системы $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$. - Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, 1965, т. 4, с. 12 - 20.
- Гольдшмидт В.М. Кристаллохимия. - Л.: ОНТИ, 1937. - 61 с.
- Григас А.П., Карпус А.С. Фазовый переход в высокоомном полупроводнике Sb_2S_3 . - Кристаллография, 1967, т. 12, вып. 4, с. 719 - 721.
- Грика В.М., Ряпосов А.П. Автоматическая регистрация давлений, измеряемых электрическими манометрами. - В кн.: Проблемы региональной геологии и петрографии и методы геохимических и геофизических исследований. Новосибирск: Наука, 1969, с. 92-93.
- Дембовский С.А. Изучение системы $As - Se$. - Журн. неорганической химии, 1962, т. 7, вып. 12, с. 2788-2792.
- Дембовский С.А. Кристаллизация в системе $Se - As_2Se_3$. - Журн. неорганической химии, 1964, т. 9, вып. 2, с. 382-393.
- Дембовский С.А., Вайполин А.А. Свойства кристаллов As_2Se_3 . - Физика твердого тела, 1964, т. 6, вып. 6, с. 1769-1772.
- Дембовский С.А., Кириленко И.А., Хворостенко А.С. Диаграммы состояния системы $As - Te$. - Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, вып. 5, с. 1462-1463.
- Дьячкова И.Б. Об изоморфизме минералов в системе $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$ (экспериментальные исследования). - В кн.: Вопросы минералогии и геохимии редких элементов. Труды института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Вып. 7, М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 150-151.
- Евдокимова В.В. Некоторые закономерности фазовых P - T-диаграмм и полиморфные превращения элементов при высоких давлениях. - Успехи физ. наук, 1966, т. 88, вып. 1, с. 93-123.
- Ицкевич Е.С., Атабаева Э.Я., Попова С.В. Влияние давления на электросопротивление селенида висмута. - Физика твердого тела, 1964, т. 6, вып. 6, с. 1765-1768.
- Ицкевич Е.С., Попова С.В., Атабаева Э.Я. Влияние давления на электросопротивление теллурида висмута. - Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 2, с. 306-309.
- Ишбулатов Р.А. Экспериментальные исследования плавления пород щелочно-земельной серии при давлениях 25 - 45 кбар. - Очерки физ.-хим. петрологии, 1977, вып. 6, с. 97 - 168.
- Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Изотермический реактор для твердофазовых аппаратов и способ контроля однородности температурного поля. - Приборы и техника эксперимента, 1976, № 6, с. 183-184.
- Киркинский В.А. О кристаллической структуре высокотемпературной модификации сульфида мышьяка. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1969, с. 9 - 12.
- Киркинский В.А. Объемные эффекты, энтропии и энтальпии плавления халькогенидов VB подгруппы типа A_2B_3 . - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975а, с. 60 - 65.
- Киркинский В.А. О кристаллохимии халькогенидов VB подгруппы типа A_2B_3 . - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975б, с. 54 - 59.
- Киркинский В.А. Резистивный нагреватель. - А.с. СССР, № 647894. - Бюл. изобр., 1980, № 6.
- Киркинский В.А. Нагреватель нового типа для твердофазовых аппаратов. -

- В кн.: Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982, с. 77 - 79.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П. Новая методика исследования фазовых равновесий при сверхвысоких давлениях водяного пара и ее применение для изучения глубинных процессов. - В кн.: Материалы к конф. молодых ученых и аспирантов Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. Новосибирск, 1967, с. 58-59.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П. Методы изоляции исследуемого вещества от рабочей жидкости в камерах высокого давления. - Материалы по генет. и эксперим. минералогии, 1971а, т. 6, с. 292 - 295.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П. Установка ДТА при давлениях водяного пара до 20 кбар и температурах 1200°C. - В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования. М.: Наука, 1971б, с. 73 - 76.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П. Исследование сульфидов сурьмы и висмута при высоких давлениях. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1972, с. 31 - 35.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П. Устройство для нагрева в аппаратах сверхвысокого давления. А.с. СССР, № 587648. - Бюл. изобр., 1979, № 1.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Королук В.Н. Полиморфные превращения аурипигмента при высоких давлениях. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1974, с. 24 - 31.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Фурсенко Б.А. Разработка аппаратуры и методики исследования фазовых равновесий при высоких давлениях. - В кн.: Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным. Новосибирск, 1976а, с. 150 - 155.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Якушев В.Г. Установка для термического анализа под давлением до 30 000 кг/см² до температуры 750°C. - В кн.: Геология, геофизика, геодезия (тез. докл. Новосиб. конф. молодых ученых и специалистов). Новосибирск, 1966, с. 21 - 22.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Якушев В.Г. Фазовая диаграмма трисульфида мышьяка до давления 20 кбар. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1967, т. 3, № 10, с. 1931 - 1933.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Якушев В.Г. Методические особенности ДТА при высоких гидростатических давлениях. - В кн.: IV Всесоюзное совещание по термографии (тез. докл.). М., 1969а, с. 29 - 30.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Якушев В.Г. Синтез третьей полиморфной модификации селенида мышьяка при высоких давлениях. - Физика твердого тела, 1969б, т. 11, № 8, с. 2382 - 2386.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Якушев В.Г. Исследование диаграмм состояния и закономерностей образования сульфидов при высоких давлениях. - В кн.: Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным. Новосибирск, 1976а, с. 28 - 48.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Якушев В.Г. Исследование плавления соединений A_2B_3 при высоких давлениях методом термического анализа. - В кн.: VI Всесоюзное совещание по термоанализу (тез. докл.). М.: Наука, 1976б, с. 44 - 45.
- Киркинский В.А., Фурсенко Б.А., Ряпосов А.П., Яковлева Е.Н. Экспериментальное исследование системы $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - H_2O$ при давлениях до 70 кбар. - В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1978, с. 156 - 165.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Новая полиморфная модификация селенида

- мышьяка, полученная при высоких давлениях. – Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 5, с. 1083 – 1086.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Рентгенографические данные для модификаций высокого давления селенида и теллурида мышьяка. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1969а, с. 19–22.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Новая полиморфная модификация теллурида мышьяка, полученная при высоких давлениях. – Докл. АН СССР, 1969б, т. 186, № 4, с. 882 – 884.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Зависимость температуры размягчения стекла As_2S_3 от давления. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1971а, с. 60 – 63.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Область устойчивости и некоторые свойства фазы высокого давления Bi_2Se_3 . – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1971б, с. 63 – 70.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Новые конструкции блоков для термического анализа при высоких гидростатических давлениях. – В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, 1971в, т. 6, с. 288–291.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Фазовые диаграммы халькогенидов мышьяка при высоких гидростатических давлениях. – В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования. М.: Наука, 1971г, с. 77 – 81.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Исследование системы $As-Te$ при высоких давлениях. – Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974а, т. 10, № 8, с. 1431–1435.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г. Кривые плавления халькогенидов висмута и теллурида сурьмы при высоких гидростатических давлениях. – Журн. физ. химии, 1974б, т. 48, № 1, с. 27 – 30.
- Киркинский В.А., Якушев В.Г., Рясов А.П. Температура плавления селенида и сульфида сурьмы при высоких давлениях. – Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 4, с. 613–614.
- Кляхин В.А., Якушев В.Г. Определение плотности минералов из микронавесок методом Руденко и Василевского. – В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, 1967, т. 5, с. 280 – 284.
- Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Техника и методика исследования фазовых равновесий в силикатных системах в условиях высоких твердофазовых давлений (аппарат типа НЛ). – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975, с. 91–96.
- Максимов Л.Ю., Гурьева Л.И. Современные методы создания сосудов на высокое давление. – В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978, с. 30 – 37.
- Машков А.К., Грицай В.Г. Исследование распрессовываемости порошков различных материалов в условиях гидростатического давления. – В кн.: Методы повышения качества и надежности литых заготовок. Омск, 1968, с. 1 – 15.
- Минералы: Справочник. Т. 1. Под ред. Э.М. Бонштедт-Куплетской, Ф.В. Чухрова. – М.: Наука, 1960.–617 с.
- Мундус-Табакаев А.Ф., Рясов А.П. Герметизация металлических ампул, работающих в условиях высоких давлений и температур. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1974, с. 172–175.
- Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1. Полутом 1. – М.: ВИНТИ, 1979. – 287 с.
- Полупроводниковые соединения, их получение и свойства/Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. – М.: Наука, 1967. – 176 с.

- Романовский В.А., Тарасов В.А. Структура и склонность к стеклообразованию сульфидов элементов V группы периодической системы Д.И. Менделеева. - В кн.: Стеклообразное состояние. - М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 474-477.
- Руманс К. Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях. - М.: Мир, 1969.-205 с.
- Рясов А.П. Контейнер высокого давления с упрочненным поршнем. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 133-138.
- Рясов А.П. Автоскрепление поддерживающих колец аппаратов высокого твердофазового давления. - В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений, М.: Наука, 1978, с. 155 - 157.
- Рясов А.П. А.с. СССР № 818640. Устройство для создания высокого гидростатического давления и температуры. - Бюл. изобр., 1981, № 13.
- Рясов А.П., Киркинский В.А. Высокотемпературный нагрев в камерах гидростатического давления. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1969, с. 154-167.
- Рясов А.П., Киркинский В.А. Регистрация калибровочных точек в камерах высокого давления методом записи производной изменения сопротивления датчика. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1971, с. 171-174.
- Рясов А.П., Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. Регистрация фазовых переходов реперных веществ путем записи производной изменения электросопротивления под давлением. - В кн.: Международный семинар "Сверхтвердые материалы" (тез. докл.). Т. 1. Киев, 1981, с. 75-76.
- Рясов А.П., Соломыкин В.А., Ротнер Ю.М., Мазуренко В.С. Оценка погрешности измерения температуры в камере высокого давления. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1975, с. 178 - 181.
- Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. - М.: Metallurgy, 1972. - 303 с.
- Секоян С.С., Семин В.П., Долгушин Г.Г. Конусный метод испытания толсто-стенных цилиндров. - В кн.: Исследования в области высоких давлений, 1969, с. 129-139. (Тр. метрол. ин-тов СССР, вып. 104).
- Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. - Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1949. - 332 с.
- Справочник химика. Т. 1. - Л. - М.: ГХИ, 1963, с. 779.
- Стишов С.М. Плавление при высоких давлениях. - Успехи физ. наук, 1968, т. 96, вып. 3, с. 467 - 496.
- Стишов С.М., Зильберштейн В.А. Уплотнение поршня мультипликатора до 30 кат с резиновым кольцом. - Приборы и техника эксперимента, 1966, № 6, с. 216 - 218.
- Стишов С.М., Тихомирова Н.А. Кривые плавления теллурида висмута (Bi_2Te_3) и теллурида сурьмы (Sb_2Te_3) при высоких давлениях. - Письма в ЖЭТФ, 1965, № 1, с. 20 - 21.
- Страшун А.З., Чернухин В.Ш. Программные регуляторы технологических процессов. - Л.: Энергия, 1973. - 143 с.
- Ступаков Е.П. Автоматическая регистрация калибровочных точек при высоких давлениях. - Геохимия, 1968, № 9, с. 1139 - 1140.
- Термические константы веществ. Вып. 3./Под ред. В.П. Глушко, В.А. Менделеева, Г.А. Бергмана и др. - М., 1968. - 221 с.
- Тимофеева Н.В., Виноградова Г.З., Фекличев Е.М. и др. Исследование влияния высоких давлений на кристаллизацию стекол системы As-Se. Докл. АН СССР, 1970а, т. 190, № 4, с. 902 - 904.
- Тимофеева Н.В., Виноградова Г.З., Семеновко Т.Ф. и др. Исследование кристаллизации стекол системы As - S при высоких давлениях и

- температурах. - Журн. неорган. химии, 1970б, т. 15, № 12, с. 3391-3392.
- Тимофеева Н.В., Виноградова Г.З., Аполлонов В.Н. и др. Изучение стеклообразующих систем $As - S$ и $As - Se$ при высоких давлениях и температурах. - Современные проблемы физической химии, 1972, т. 6, с. 234-259.
- Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. - М.: Наука, 1979. - 192 с.
- Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоких давлениях. - М.: Наука, 1983. - 280 с.
- Топор И.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. - М.: Недра, 1964. - 158 с.
- Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975, с. 7-14.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. - М.: Металлургияздат, 1962. Т. 1. - 642 с; Т. 2, с. 643 - 1050.
- Чернов А.П., Дембовский С.А. Скорость распространения ультразвука, структура стекол и энергия химического взаимодействия в некоторых халькогенидных стеклообразующих материалах. - Журн. физ. химии, 1970, т. 44, № 9, с. 2272 - 2277.
- Чижигов Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. - М.: Наука, 1964. - 320 с.
- Чижигов Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. - М.: Наука, 1966. - 279 с.
- Шамаев П.П., Григорьев А.П., Тарасов В.В. Гидротермальная установка с внутренним нагревателем на давление до 10 кбар. - Приборы и техника эксперимента, 1978, № 3, с. 182-185.
- Школьников Е.В. Исследование кинетики и кристаллизации стеклообразного As_2Se_3 . - В кн.: Химия твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965, с. 187 - 198.
- Якушев В.Г., Киркинский В.А. Влияние высоких гидростатических давлений на кристаллизацию селенида мышьяка. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1969, с. 13-18.
- Якушев В.Г., Киркинский В.А. Фазовая диаграмма Bi_2Se_3 при высоких давлениях. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 7, с. 1195 - 1199.
- Яншин С.И., Зубков В.М., Колчин А.В. и др. Камера высокого давления. А.с. СССР № 374919. - Бюл. изобр., 1982, № 36, с. 285.
- Ball D.L. The effect of ultra-high pressure on the melting point of bismuth telluride. - Inorg. Chem., 1962, vol. 1, N 4, p. 805 - 811.
- Ball D.L. Percentage volume changes on fusion of bismuth telluride and tellurium. - J. Chem. Eng. Data, 1963, vol. 8, N 1, p. 61 - 64.
- Berry L.G., Thompson R.M. X-ray powder data for ore minerals: The Peacock atlas. N. Y., 1962. 280 p. (Geol. Soc. Amer. Memoir, 85).
- Bolling F.G. Some thermal data for Bi_2Se_3 . - J. Chem. Phys., 1960, vol. 33, N 1, p. 305 - 306.
- Bridgman P.W. Polymorphism at high pressures. - Proc. Amer. Acad. Sci., 1916, vol. 52, N 1-2, p. 91 - 187.
- Buerger M.J. Polymorphism and phase transformations. - Fortschr. Mineral., 1961, Bd 39, H. 1, p. 9 - 24.
- Cannon I.F. Behaviour of elements at high pressures. - J. Phys. Chem. Ref. Data, 1974, vol. 3, N 3, p. 781 - 824.

- Carron G. L. The crystal structure and powder data for arsenic telluride. - Acta Crystallogr., 1963, vol. 16, N 5, p. 338 - 343.
- Chang I., Dove D.B. Electron diffraction RDF-analysis of amorphous As_2Se_3 , As_2Se_2Te , As_2SeTe_2 and As_2Te_3 films. - J. Non-Cryst. Solids, 1974, vol. 16, N 1, p. 72- 82.
- Dana J. The system of Mineralogy. 6th ed. L., 1896, p. 33-34.
- Eifert I.R., Peretti E.A. The phase diagram of the system tellurium/arsenic. - J. Mater. Sci., 1968, vol. 3, N 3, p. 293 - 296.
- Glatz A.C., Cardo K.E. High-temperature enthalpy studies of bismuth trisulfide and antimony triselenide. - J. Phys. Chem., 1966, vol. 70, N 11, p. 3757 - 3760.
- Hall H.T., Barnett J.D., Merrill L. Ytterbium transition at high pressure from face-centered cubic to body-centered cubic structure. - Science, 1963, vol. 139, N 3550, p. 111 -112.
- Hanafi Z.M., Alzewel H.A., Ismail F.M. Color problem of antimony trisulfide. - Z. Phys. Chem., 1972, Bd 249, H.5-6, S. 3325.
- Hoover W.G., Ross M. Statistical theories of melting. - Contemp. Phys., 1971, vol. 12, N 4, p. 338.
- Howlett B.W., Misra S., Bever M.B. On the thermodynamic properties of the compounds Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 . - Trans. Met. Soc. AIME, 1964, vol. 230, N 6, p. 1367 - 1371.
- Jayaraman A., Klement W., Kennedy G.C. Phase diagrams of calcium and strontium at high pressure. - Phys. Rev., 1963, vol. 132, N 4, p. 1620 - 1624.
- Kirkinsky V.A., Jakushev V.G. Polymorphism and phase equilibria of chalcogenides of Vb group elements at high pressure. - In: Proc. of the IMA-*IAGOD* Meeting. Tokyo-Kyoto, 27 Aug. - 2 Sept. 1970. IMA Vol. Spec. Paper 1. Int. Miner. Assoc. Tokyo: Miner. Soc. Jap., 1971.
- Kirkinsky V.A., Jakushev V. J., Rjaposov A.P. Phase transitions in chalcogenides of Vb subgroup at high pressure.- Rev. Phys. Chem. Japan, 1975, Spec. Iss., p. 503-508.
- Kubashewski O., Ewans E.L. Metallurgical thermochemistry. L.: Pergamon press, 1958.
- Mayers M.B., Felty E.J. Heats of fusion of the $A_2B_3^{V,VI}$ compounds As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 and Sb_2S_3 . - J. Electrochem. Soc., 1970, vol. 117, N 6, p. 818 - 820.
- Neuhaus A. Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hohen und höchsten Drucke. - Chimia, 1964, Bd 18, H. 1, S. 93 - 103.
- Offergeld G., Cakenberghe J. van. Determination de la composition à fusion congruente de semi-conducteurs binaires par analyse thermique différentielle: Application à Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 . - J. Phys. Chem. Solids, 1959, vol. 11, N 3 - 4, p. 310 - 314.
- Savill N.G., Wall W.F. Differential thermal analysis at high pressure. - J. Sci. Instrum., 1967, vol. 44, N 10, p. 839-842.

Seifert K.F. Untersuchungen zur Druckkristallochemie der AX_2 -Verbindungen. - Fortschr. Mineral., 1968, Bd 45, S. 214 - 280.

Silverman M.S. High-temperature, high-pressure synthesis of a new bismuth sulfide. - Inorg. Chem., 1964, vol. 3, N 7, p. 1041.

Silverman M.S. High-pressure synthesis of a new compounds bismuth diselenide and bismuth monoselenide. - Inorg. Chem., 1965, vol. 4, N 3-4, p. 587 - 588.

Wentorf R.H. Chemistry at high pressures. - In: Physics and chemistry of high pressures. L., 1962, p. 185-190.

Würflinger A., Josefiak C., Schneider G.M. Differential thermal analysis under high pressure. - High Temp.-High Pressures, 1976, vol. 8, N 6, p. 645 - 646.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<u>Введение</u>	3
Глава 1. <u>Краткий обзор литературных данных по исследованию халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута под давлением</u>	5
Глава 2. <u>Аппаратура и методика исследований при высоких давлениях</u>	7
Термический анализ при гидростатических давлениях до 3 ГПа	8
Исследования при квазигидростатических давлениях до 10 ГПа	22
Построение фазовых диаграмм по экспериментальным данным и погрешности измерений	32
Глава 3. <u>Экспериментальное исследование соединений $A_2^V B_3^VI$ при высоких давлениях</u>	34
Халькогениды мышьяка	-
Халькогениды сурьмы	65
Халькогениды висмута	69
Глава 4. <u>Закономерности полиморфизма и строения фазовых диаграмм соединений $A_2^V B_3^VI$</u>	78
Классификация кристаллических структур полиморфных модификаций	-
Особенности кристаллохимии и характер химической связи	80
Объемные и термические эффекты фазовых переходов	81
Закономерности плавления под давлением	87
Глава 5. <u>Устойчивость полиморфных модификаций халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута в природе</u>	88
Глава 6. <u>Общие закономерности полиморфизма и строения фазовых диаграмм при высоких давлениях и температурах</u>	89
Координационные правила полиморфизма и их ограничения	90
Гомологическое правило полиморфизма и его ограничения	92
Закономерности изменения фазовых диаграмм химически родственных соединений	93
<u>Заключение</u>	96
<u>Литература</u>	100

Виталий Алексеевич Киркинский
Александр Павлович Ряпосов
Валентин Георгиевич Якушев

ХАЛЬКОГЕНИДЫ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редакторы издательства Л.Н. Вольский, Л.В. Шалина
Художественный редактор Т.Ф. Каминина
Художник Б.А. Васильев
Технический редактор Н.М. Остроумова
Корректоры В.В. Борисова, Е.Н. Зимина

ИБ № 23764

Сдано в набор 03.01.85. Подписано к печати 21.05.85.
МН - 02046. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная.
Офсетная печать. Усл. печ. л. 7. Усл. кр.-отт. 7,3.
Уч.-изд. л. 7,5. Заказ № 726. Тираж 1000 экз.
Цена 1р. 10к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука",
Сибирское отделение, 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства "Наука".
630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ
ИЗДАТЕЛЬСТВА "НАУКА"

готовятся к печати следующие книги:

Эндогенные рудные формации Сибири и проблемы
рудообразования. 20 л. 3 р. 50 к.

На примере железорудных, колчеданно-полиметаллических, медно-молибденовых, золоторудных и сурьмяно-ртутных месторождений рассмотрены физико-химические и минерало-геохимические особенности процессов рудообразования. Приведены результаты расчетов и модельных построений, позволяющие оценить условия отделения летучих от магматических расплавов и роль магматогенных восстановленных флюидов в гидротермальном рудообразовании.

Для специалистов в области рудных месторождений, металлогении и геохимии.

Семушин В.Н. Рентгенографический определитель
цеолитов. 11 л. 1 р. 70 к.

Собраны и систематизированы рентгенографические порошковые данные, сведения о параметрах ячейки, составе и других характеристиках минералов класса цеолитов и их синтетических аналогов. Приведена современная минералогическая классификация цеолитов, кратко рассматриваются элементы структуры, демонстрируется зависимость между параметрами элементарной ячейки и содержанием некоторых компонентов состава.

Для геологов, минералогов, сотрудников рентгеновских лабораторий, химиков, геохимиков, технологов и других специалистов, изучающих цеолиты.

Книги высылаются наложенным платежом.

Заказы направляйте по адресу:

630090, Новосибирск, 90, Морской проспект, 22.

Магазин "Наука".

В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ
ИЗДАТЕЛЬСТВА "НАУКА"

готовятся к печати следующие книги:

Труфанова Л.Г., Глюк Д.С. Условия образования литиевых минералов. 11 л. 1 р. 70 к.

В монографии представлены результаты экспериментального изучения гранитной системы с литием и летучими компонентами. Показано влияние лития и летучих на ликвидусно-солидусные отношения, устойчивость главных породообразующих минералов, образование новых, не характерных для гранитной системы литиевых кристаллических фаз. Оценены физико-химические условия образования литиевых минералов.

Для геологов и геохимиков.

Влияние тектоно-сейсмических процессов на образование и накопление углеводородов/Н.В. Черский, В.П. Царев, Т.И. Сороко, О.Л. Кузнецов. 16 л. 2 р. 70 к.

В книге оценена роль различных природных факторов в процессах нефтегазообразования и углефикации. Приведены результаты теоретических исследований и лабораторных экспериментов по изучению влияния статических и динамических нагрузок, моделирующих действие тектоно-сейсмических факторов, на преобразование ископаемого органического вещества (ОВ), генерацию углеводородов, их миграцию и аккумуляцию. Разработаны модели и приведены основные параметры механизмов этих процессов. Рассмотрены закономерности преобразования ОВ в некоторых гетерогенных бассейнах, изучено ОВ донных осадков оз. Байкал, находящегося в зоне высокой сейсмичности.

Для специалистов в области нефтяной и угольной геохимии и геологии, преподавателей, аспирантов и студентов геологических вузов.

Книги высылаются наложенным платежом.

Заказы направляйте по адресу:

630090, Новосибирск, 90, Морской проспект, 22.

Магазин "Наука".