

УДК 536.41

ПЛОТНОСТЬ АНТИМОНИДА ИНДИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ*

С.В. СТАНКУС, Р.А. ХАЙРУЛИН, П.В. ТЯГЕЛЬСКИЙ

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

Методом просвечивания образцов узким пучком монохроматического гамма-излучения исследована плотность твердого и жидкого состояний антимонида индия в интервале температур 293–1950 К, включая область плавления–кристаллизации. Погрешности измерения плотности и коэффициентов теплового расширения составили $\pm (0,25-0,40)$ % и ± 4 % соответственно. Получены аппроксимирующие уравнения и таблицы справочных данных для температурной зависимости термических свойств. Проведено сопоставление результатов измерений с известными литературными данными.

Термические свойства расплава InSb при перегревах до 300 К над температурой плавления (T_f) исследованы достаточно подробно. Последние данные по плотности и термическим коэффициентам расширения (КТР) жидкого антимонида индия [1, 2] отличаются лишь на 0,25 % и 6 % соответственно, что не превосходит оцениваемых погрешностей измерений. В то же время, надежность определения скачка плотности при плавлении ($\delta\rho_f$), который несет важную информацию об изменении структуры ближнего порядка и характера межатомного взаимодействия, значительно ниже. Нам удалось обнаружить только одну работу [3], в которой были проведены прямые измерения $\delta\rho_f$. Во всех других случаях эта величина рассчитывалась через плотности твердой (ρ_c) и жидкой (ρ_m) фаз, измеренные в независимых экспериментах. По-видимому, отсутствие взаимной компенсации систематических погрешностей при расчете скачка плотности по ρ_c и ρ_m ($\delta\rho_f = -12,5$ %) из работы [4], а также недостаточная проработка оригинальной методики [3] ($\delta\rho_f = -15,9$ %) явились причиной значительного расхождения данных.

Известно, что в материалах с заметным ковалентным вкладом в межатомное взаимодействие изменения структуры ближнего порядка могут происходить не только при плавлении, но и в жидком состоянии [5]. Такие превращения, как правило, сопровождаются аномалиями на температурных зависимостях макроскопических характеристик. Например, разрушение направленных связей в жидких галлии, индии и олове приводит к появлению минимумов термических коэффициентов расширения при $T \sim 1300-1700$ К [6]. Данные по структуре антимонида индия, полученные рентгенографическими методами [5], показали, что первое координационное число его расплава заметно изменяется с увеличением температуры. В то же время при измерении плотности InSb в интервале T_f-1100 К явления послеплавления не было обнаружено [1], поэтому представляет интерес исследование термических свойств InSb в более широком интервале температур.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-08-00040).

Цель настоящей работы состояла в прямом измерении скачка плотности антимонида индия при кристаллизации из жидкого состояния и зависимости $\rho_m(T)$ при значительных (до 1950 К) перегревах расплава над температурой плавления.

Основные эксперименты проведены методом просвечивания образцов узким пучком монохроматического гамма-излучения [6, 7]. Плотность расплавов рассчитывалась по формулам:

$$\rho_m(T) = \frac{\ln[I_0(T)/I(T)]}{\mu d[1 + \alpha(T)(T - 293)]}, \quad (1)$$

$$\delta\rho_f = \frac{\ln(I_L/I_S)}{\ln(I_0/I_S)}, \quad (2)$$

где I_0, I — интенсивности падающего и прошедшего через образец потока гамма-квантов, μ — массовый коэффициент ослабления излучения (не зависит от температуры), d — внутренний диаметр тигля, $\alpha(T)$ — средний коэффициент линейного расширения его материала. Индексы L и S относят величины к жидкому и твердому состоянию при температуре плавления.

Исходные образцы массой 150–250 г формировались непосредственно в эксперименте сплавлением кусков стехиометрического InSb чистотой 99,99 %. Однородность расплава антимонида индия контролировалась по измерениям плотности на различных высотах. Использовались тигли диаметром 30–40 мм из спеченных Al_2O_3 или BeO. Температура измерялась вольфрам-рениевыми или хромель-алюмелевыми термопарами погружения. Перед экспериментом печь вакуумировалась до $1 \cdot 10^{-5}$ Торр и заполнялась чистым аргоном до давления 0,1 МПа. Плотность образцов при комнатной температуре (после высокотемпературного эксперимента) определялась методом гидростатического взвешивания и в среднем из трех измерений составила

$$\rho_r = (5777,8 \pm 1,7) \text{ кг/м}^3. \quad (3)$$

Это значение в пределах погрешности измерений совпадает с рентгеновской плотностью $\rho_r = 5778,2 \text{ кг/м}^3$, рассчитанной из параметра решетки InSb [8], что свидетельствует об отсутствии в образцах заметных структурных и литейных дефектов.

В табл. 1 и на рисунке приведены некоторые первичные данные, полученные в высокотемпературных опытах.

Таблица 1

Результаты измерений термических свойств InSb в области перехода твердое тело–жидкость*

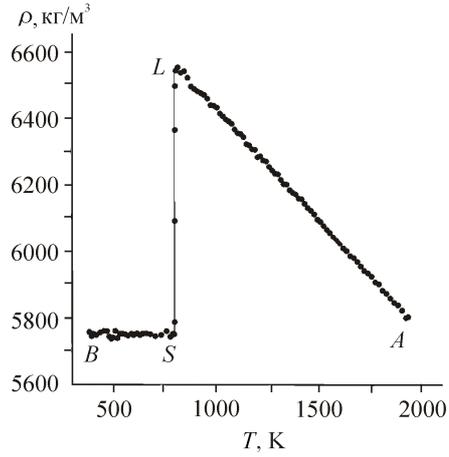
Образец	Режим	$\rho_L, \text{ кг/м}^3$	$\beta_L \cdot 10^5, \text{ К}^{-1}$	$\delta\rho_f, \%$
1	Нагрев	6567±3	10,42±0,39	
	Охлаждение			-14,32±0,15
2	Нагрев 1	6558±3	10,18±0,08	—
	Нагрев 2	6561±2	10,21±0,04	—
	Охлаждение 1	6558±2	10,18±0,04	—
	Охлаждение 2	6558±2	10,18±0,05	-13,96±0,20
3	Охлаждение	6568±3	10,37±0,41	-14,31±0,12
	Средневзвешенное	6562±25	10,20±0,40	-14,20±0,25

* Для усредняемых величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных — общая.

Погрешности случайная и общая приведены для доверительной вероятности 95 %. $\delta\rho_f = \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_S}$,

$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$, где ρ_S и ρ_L — плотность кристалла и расплава при температуре плавления.

Изменение плотности антимонида индия при высокой температуре (образец 2, охлаждение 2). *AL*, *BS* — жидкое и твердое состояния соответственно. Точки — экспериментальные значения.



Эксперименты показали, что плотность жидкого антимонида индия в интервале T_f –1950 К в пределах случайных погрешностей линейно зависит от температуры. Кристаллизация расплава протекала практически при постоянной температуре, без заметного (< 1 К) начального переохлаждения. Среднее значение $T_f = (797 \pm 3 \text{ К})$ хорошо согласуется с результатами, полученными в [9] методом термического анализа, а данные по плотности и КТР расплава — с результатами из [1, 2].

Как видно из (2), определение относительного скачка плотности при плавлении в гамма-методе не требует данных по плотности расплава и твердой фазы и рассчитывается только по измеренным интенсивностям, что дает возможность очень надежно измерить величину $\delta\rho_f$ [10]. Учитывая это, а также отличное (расхождение 0,01 % по относительному изменению плотности) совпадение результатов измерений теплового расширения твердого InSb [4, 11], можно получить согласованные данные по плотности антимонида индия в обоих конденсированных состояниях, основываясь на величине ρ_r по (3), КТР кристалла из [4, 11], а также $\delta\rho_f$ и β_L из настоящей работы:

$$\rho_c(T) = 5777,8 - 0,098589(T - 293), \quad 293 \leq T \leq 797 \text{ К}, \quad (4)$$

$$\rho_m(T) = 6541,5 - 0,66684(T - 797), \quad 797 \leq T \leq 1950 \text{ К}. \quad (5)$$

В пределах оцениваемых погрешностей значение ρ_L по (5) совпадает с результатами измерений плотности расплава в [1, 2] и настоящей работы. В табл. 2 представлены согласованные значения плотности и КТР антимонида индия в твердом и жидком состояниях вместе с оценками доверительных границ их погрешностей.

Представляет интерес расчет избыточного мольного объема ΔV антимонида индия во всем интервале измерений жидкого состояния.

$$\Delta V = V_{\text{экс}} - V_{\text{ад}}, \quad V_{\text{экс}} = CM_{\text{In}} + (1-C)M_{\text{Sb}} / \rho_{\text{спл}}, \quad V_{\text{ад}} = CM_{\text{In}} / \rho_{\text{In}} + (1-C)M_{\text{Sb}} / \rho_{\text{Sb}},$$

где $V_{\text{экс}}$ и $V_{\text{ад}}$ — измеренное и рассчитанное по правилу аддитивности значение мольного объема, C — концентрация индия в сплаве в атомных долях (0,5), M и ρ — молекулярная масса и плотность компонентов соответственно, $\rho_{\text{спл}}$ — плотность сплава. Для вычислений используем данные [6, 12] по термическим свойствам индия, сурьмы и уравнение (5). При температуре плавления $\Delta V = 0,245 \text{ см}^3/\text{моль}$, что хорошо согласуется с [1, 2]. Интересно, что относительный избыточный мольный объем $\Delta V/V_{\text{экс}}$ практически постоянен в интервале T_f –1950 К (его изменение не превышает 0,05 %). Это, по-видимому, указывает на сохранение структуры ближнего порядка расплава при значительных перегревах над температурой плавления.

Таблица 2

Плотность и тепловое расширение антимонида индия

Фаза	T, К	ρ , кг/м ³	$\beta \cdot 10^5$, К ⁻¹	Погрешность, %	
				ρ	β
$F \bar{43m}$	293	5778	1,71	0,03	3
	300	5777	1,71	0,03	3
	400	5767	1,71	0,04	3
	500	5757	1,71	0,05	3
	600	5748	1,72	0,06	3
	700	5738	1,72	0,07	3
T_S	797	5728	1,72	0,08	3
T_L	797	6542	10,2	0,26	4
	800	6539	10,2	0,26	4
Расплав	900	6473	10,3	0,27	4
	1000	6406	10,4	0,28	4
	1100	6339	10,5	0,29	4
	1200	6273	10,6	0,30	4
	1300	6206	10,7	0,31	4
	1400	6139	10,9	0,32	4
	1500	6073	11,0	0,33	4
	1600	6006	11,1	0,34	4
	1700	5939	11,2	0,35	4
	1800	5873	11,3	0,36	4
	1900	5806	11,5	0,37	4
1950	5773	11,6	0,38	4	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Экспериментальные исследования объемных свойств расплавов в бинарных системах с промежуточными полупроводниковыми фазами // Неорганические материалы. — 1992. — Т. 28, № 2. — С. 254–282.
2. Hansen A.R., Kaminski M.A. Molar and excess volume of liquid In-Sb, Mg-Sb and Pb - Sb alloys // J. Chem. Engin. Data. — 1990. — Vol. 35, No. 2. — P. 153–156.
3. Nachtrieb N.H., Clement N. Volume change of indium antimonide during fusion // J. Phys. Chem. — 1958. — Vol. 62, No. 6. — P. 747–750.
4. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Евгеньев С.Б. Тепловое расширение веществ с алмазоподобной структурой и объемные изменения при их плавлении // ЖФХ. — 1969. — Т. 43, № 2. — С. 372–379.
5. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. — М.: Металлургия, 1984. — 176 с.
6. Станкус С.В., Тягельский П.В. Аномалии теплового расширения полуметаллов в жидком состоянии // Расплавы. — 1991. — № 2. — С. 14–19.
7. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // Теплофизика высоких температур. — 1992. — Т. 30, № 3. — С. 487–494.
8. Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. — М.: Металлургия, 1984. — 296 с.
9. Александров В.Д., Раухман М.Р., Боровик В.И., Ермакова Н.Г., Стрельникова И.А. Построение диаграммы состояния In-Sb по предкристаллизационным переохлаждениям // Металлы. — 1992. — № 6. — С. 184–195.
10. Станкус С.В. Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. — Новосибирск, 1991. — 78 с. (Препринт / АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т теплофизики; № 247).
11. Shaw Nan, Liu Yi-huan. X-ray measurement of the thermal expansion of germanium, silicon, indium antimonide, and gallium arsenide // Scientia Sinica. — 1965. — Vol. 14, No. 11. — P. 1582–1589.
12. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Изменение термических свойств цинка, сурьмы и таллия при плавлении // Теплофизические свойства веществ и растворов. — Новосибирск, 1988. — С. 18–32.

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2006 г.