



УДК 536.63

А. А. ВЕЧЕР, П. А. ПОЛЕЩУК,  
А. А. КОЗЫРО, А. Г. ГУСАКОВ

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Bi—Sb

Висмут и сурьма при обычном давлении обладают неограниченной взаимной растворимостью в твердом и жидком состояниях [1]. Твердые растворы системы Bi—Sb находят применение в полупроводниковой технике [2]. Эту систему можно рассматривать как модельную в теории металлических растворов, поскольку она образована из компонентов, которые отличаются размерами и массой атомов, но являются электронными аналогами с одинаковым типом кристаллической решетки. Следует ожидать поэтому, что отличие термодинамических свойств сплавов от идеальных будет обусловлено в основном деформацией кристаллической решетки при сплавообразовании. Висмут, сурьма и их сплавы являются интересными объектами для теории теплоемкости анизотропных веществ, так как уже при комнатной температуре их теплоемкость заметно превышает классический предел  $3R$ . Представляет интерес также надежное определение температур солидуса сплавов Bi—Sb.

Систематическое калориметрическое исследование сплавов Bi—Sb в широком интервале температур и составов до сих пор не проводилось. Гегузин и Пинес [3] измерили теплоемкость  $C_p$  сплава 37 Bi 63 Sb в интервале 623—823 К. Этот интервал температур включает в себя также область плавления указанного состава. В результате установлено, что в однофазных областях теплоемкость твердого и жидкого сплавов примерно одинакова:  $57,3 \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Однако такое значение  $C_p$  следует считать сомнительным, поскольку оно более чем вдвое превышает классический предел  $3R$ .

Ранее [4—6] нами проведено измерение теплоемкости Bi, Sb и сплавов с содержанием 20; 50; 80 % ат. Bi в области температур 45—350 К. В данной статье представлены результаты калориметрического исследования Bi, Sb и сплавов Bi—Sb с содержанием 20; 40; 50; 60; 80 и 89 % ат. Bi в интервале температур от 350 К до температур, близких к солидусу, а также приведены сведения о положении линии солидуса в этой системе.

Для исследования и приготовления сплавов использовались висмут и сурьма марки Ви-0000 и Су-0000. Сплавы получены сплавлением стехиометрической смеси компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1070 К. После пятичасовой выдержки при этой температуре расплав в атмосфере аргона порциями по 2 мл выливался на массивную плиту из нержавеющей стали. Полученный слиток в виде тонких пластинок толщиной 1 мм подвергался гомогенизирующему отжигу в вакууме в течение 1000 ч при температуре на 30—40 К ниже предполагаемой температуры солидуса сплава. Рентгенофазовый анализ, проведенный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5, показал наличие только одной фазы. Параметры гексагональной решетки сплавов  $a$

и с обнаруживают слабые отклонения (меньше 0,3 %) от аддитивных величин, рассчитанных по правилу Вегарда на основании наших данных для чистых металлов. Спектрофотометрический анализ проб [7], взятых из разных частей слитка, показал, что неоднородность сплава по висмуту не превышает 1 % ат.

Температура солидуса сплавов определялась методом ДТА. В исследованиях пользовались образцами из отожженного слитка в виде таблеток диаметром 5 мм и массой 0,7—1 г, в отверстие которых вставлялся один из спаев дифференциальной хромель-алюмелевой термопары в тонкостенном кварцевом чехле. Образец нагревался в атмосфере аргона со скоростью 2 град/мин. Температура солидуса сплава определялась по характерному излому на кривой ДТА. Методика измерений и экспериментальная установка ДТА аналогичны [8]. Для каждого состава проводилось не менее пяти измерений, на основании которых рассчитывалось среднее значение температуры солидуса. Погрешность измерений, на наш взгляд, обусловлена в основном некоторой неоднородностью состава и для сплавов с содержанием 10—50 % ат. Sb не превышала 3 градус. При увеличении содержания сурьмы в сплаве погрешность измерений возрастала и достигала 8 градусов для состава 10 Bi 90 Sb.

Т а б л и ц а 1  
Температура солидуса T (K) сплавов системы Bi—Sb

Состав, % ат.	Данные литературы				Результаты измерений
	[1]	[3]	[9]	[10]	
11	547	556	559	559	557
20	558	569	566	570	568
30	573	583		580	582
40	588	599		595	595
50	604	619		613	615
60	623	644		637	634
70	648	678		666	664
80	693	727			717
90	766	798			800

Результаты измерений температуры солидуса сплавов и данные литературы приведены в табл. 1. Температура солидуса определялась в работе [9] методом ДТА при исследовании гомогенных монокристаллов, а в работе [10] — с помощью метода твердости. В табл. 1 включены также результаты теоретического расчета кривой солидуса [3], полученные в рамках теории регулярных растворов. Следует однако отметить, что они носят ориентировочный характер, поскольку при расчете использовались недостоверные данные по энтальпии плавления сурьмы и энтальпии образования твердых растворов Bi—Sb. Как видно из табл. 1, наши значения лежат выше по сравнению со справочными [1], причем наибольшее отличие наблюдается для сплавов, обогащенных сурьмой. В то же время в пределах совместной погрешности измерений наши результаты согласуются с [9, 10]. Таким образом, заниженные величины в [1], по-видимому, обусловлены существенной негомогенностью исследованных сплавов, и в качестве более надежных координат солидуса следует рекомендовать полученные в [9, 10] и в настоящей работе.

Измерения теплоемкости проведены методом тройного теплового моста [11]. В исследованиях использовались образцы в виде цилиндров диаметром 11 и высотой 15 мм, полученные из отожженного слитка путем измельчения в агатовой ступке и последующего прессования. Для сня-

тия механических напряжений образцы перед измерениями отжигались непосредственно в калориметрической установке в атмосфере аргона в течение 7 ч при температуре на 50 градусов ниже температуры солидуса. Для каждого состава проводились три—четыре измерения, результаты которых усреднялись. Отклонения экспериментальных значений  $C_p$  от сглаженной кривой для каждого опыта в среднем не превышали 0,4 %. Погрешность измерений  $C_p$  была не хуже 1,5 %. Верхний температурный предел измерений теплоемкости ограничивался возможным химическим взаимодействием сурьмы со стенками калориметра (медью) при температурах, близких к солидусу.

Таблица 2

Т, К	Состав, % ат. Sb					
	80	60	50	40	20	11
350	26,22	26,23	26,43	26,49	26,59	26,77
360	26,30	26,33	26,51	26,59	26,71	26,85
380	26,46	26,52	26,69	26,77	26,94	27,02
400	26,62	26,71	26,87	26,95	27,18	27,19
420	26,78	26,91	27,05	27,14	27,41	27,36
440	26,94	27,10	27,22	27,33	27,64	27,53
460	27,10	27,29	27,40	27,53	27,89	27,70
480	27,26	27,49	27,57	27,75	28,16	27,90
500	27,41	27,68	27,75	27,98	28,43	28,13
520	27,57	27,87	27,93	28,23	28,71	28,41
540	27,73	28,06	28,10	28,55	29,05	28,69
550	27,81	28,16	28,19	28,73	29,25	28,87
560	27,89	28,26	28,28	28,93	29,48	
580	28,05	28,45	28,52	29,38		
590	28,13	28,55	28,73	29,62		
600	28,21	28,70	29,04			
620	28,37	29,10				
640	28,53					
660	28,69					
680	28,99					
690	29,20					

Сглаженные значения теплоемкости сплавов ( $C_p$ , Дж·г·ат<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) приведены в табл. 2. Результаты измерений теплоемкости сурьмы в интервале 350—700 К могут быть представлены уравнением:

$$C_p = (23,57 \pm 0,09) + (6,69 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} T \quad (1)$$

Теплоемкость висмута при температурах 350—480 К также изменяется линейно

$$C_p = (23,20 \pm 0,10) + (9,60 \pm 0,25) \cdot 10^{-3} T, \quad (2)$$

однако при более высоких температурах наблюдаются заметные отклонения от линейности  $\Delta C_p$ , связанные с образованием дефектов в кристаллической решетке при температурах, предшествующих плавлению. В результате, теплоемкость Вi в области 350—544,6 К можно представить как

$$C_p = (23,20 \pm 0,10) + (9,60 \pm 0,25) \cdot 10^{-3} T + \Delta C_p, \quad (3)$$

где

$$\ln \Delta C_p = (25,65 \pm 2,50) - (7,5 \pm 1,5) \cdot 10^3 T^{-1} - 2 \ln T. \quad (4)$$

На основании уравнения (4) по методике, предложенной в [12], рассчитана энергия образования дефектов, которая оказалась равной  $62 \pm 12$  кДж·г-ат<sup>-1</sup>.

В большей части температурного интервала наши данные для висмута и сурьмы отличаются не более, чем на 1 % от прецизионных значений  $C_p$ , полученных методом адиабатической калориметрии [12, 13], однако для висмута при температурах вблизи точки плавления различие достигает 3 %. Отчасти это объясняется тем, что при температурах вблизи фазовых переходов погрешность метода адиабатической калориметрии в связи с периодическим вводом теплоты существенно увеличивается.

Теплоемкость сплавов в пределах погрешности измерений близка к аддитивной величине, рассчитанной на основании данных для чистых компонентов. Для расчета аддитивных теплоемкостей твердых растворов при температурах выше точки плавления висмута использовались значения теплоемкости твердого висмута, экстраполированные по уравнению (2). Аддитивный характер теплоемкости сплавов установлен нами ранее [6] также и в области низких температур. Полученный результат согласуется с аддитивными значениями дебаевской температуры, найденными на основании измерения упругих постоянных сплавов этой системы [14].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов.— М., 1962, т. 1, с. 357.
2. Гицу Д. В.— В сб.: Полуметаллы и узкозонные полупроводники.— Кишинев, 1979, с. 3.
3. Гегузин Я. Е., Пинес Б. Я.— ЖФХ, 1952, т. 26, № 1, с. 27.
4. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 3.
5. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А.— ЖФХ, 1981, т. 55, № 6, с. 1609.
6. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А.— Теплоемкость и термодинамические свойства сурьмы и твердых растворов висмут-сурьма в интервале температур 45—350 К. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4967-80. Деп. от 27.11.80.
7. Астафьева И. Н., Щербов Д. П., Плотников Р. Н.— ЖАХ, 1975, т. 30, № 1, с. 147.
8. Мечковский Л. А., Савицкий А. А., Скумс В. Ф., Собеский А. С., Вечер А. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1972, № 2, с. 31.
9. Михайличенко Т. В., Налетов В. Л., Рощин В. В.— Уч. зап. Ленинградского гос. пед. ин-та имени А. И. Герцена, 1968, т. 384, вып. 4, с. 12.
10. Новиков И. И.— В сб.: Технология цветных металлов.— М., 1952, № 23, с. 24.
11. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.— В сб.: Термодинамические свойства твердых металлических сплавов: Материалы 3-го Всесоюзного научно-технического совещания по термодинамике металлических сплавов.— Минск, 1976, с. 57.
12. Krammer W., Nolting J.— Acta metallurgica, 1972, v. 20, S. 1353.
13. Gronvold F.— Acta Chem. Scand., 1975, v. A 29, N 10, p. 945.
14. Джумиго А. М., Иванов Г. А.— В сб.: Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы V Всесоюзного симпозиума, часть 2. Львов, 1980, с. 243.

Поступила в редакцию  
10.12.81.

Кафедра физической химии

УДК 536.7

Б. Л. ВАЛЕВСКИЙ, Н. И. ГУРИНОВИЧ, А. С. СКОРОПАНОВ

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ, ПРИ КОТОРЫХ ИХ ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ПРИНИМАЕТ МИНИМАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В изотермических условиях внутренняя энергия конденсированной системы с ростом внешнего давления уменьшается, проходит через минимум, а затем увеличивается [1—3].