

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Описания задач спецпрактикума
«Методы получения и анализа неорганических
материалов»

СИНТЕЗ SbSI МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА

к.х.н. Алешин В.А.

Под редакцией профессора кафедры
неорганической химии Кауля А.Р.

**Москва
2011**

1. Введение	
1.1. Постановка задачи	2
1.2. План-схема работы	3
2. Теоретическая часть	
2.1. Основы теории химического транспорта	
2.1.1. Химический транспорт в газовой фазе	4
2.1.2. Направление химического транспорта	5
2.1.3. Скорость химического транспорта	6
2.2. Выбор условий синтеза SbSI методом химического транспорта	
2.2.1. Исходные условия	7
2.2.2. Основные принципы выбора условий получения кристаллического SbSI	8
2.2.3. Управление скоростью массопереноса	10
2.3. Описание программы «SbSI»	10
3. Экспериментальная часть	
3.1. Синтез SbSI	12
3.2. Рост кристаллов	13
3.3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных скоростей массопереноса	14
3.4. Рентгенофазовый анализ	14
3.5. Определение температуры Кюри	15
3.6. Оформление отчета	15
4. Контрольные вопросы	16
5. Рекомендуемая литература	17

1. Введение

Метод газофазного химического транспорта используется для получения кристаллов нелетучих или труднолетучих веществ, а также очистки тугоплавких металлов. Использование химического транспорта позволяет существенно снизить температуру процесса кристаллизации или очистки неорганических веществ.

В качестве объекта химического транспорта в данной работе рассматривается сульфоидид сурьмы, плавящийся при 400°C , и разлагающийся при нагревании на летучий иодид сурьмы и нелетучий сульфид сурьмы. Сульфоидид сурьмы относится к классу веществ, сочетающих сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства и отличается от других сегнетоэлектриков самым большим значением объемного пьезомодуля.

Целью данной задачи спецпрактикума является освоение теоретических и практических принципов получения из пара соединений, разлагающихся при испарении на примере сульфоидида сурьмы. В работе предлагается синтезировать SbSI и получить монокристаллы этого соединения методом химического транспорта. Работа состоит из двух основных частей – теоретической и экспериментальной.

1.1. Постановка задачи

Студентам предлагается самостоятельно выбрать условия получения кристаллов SbSI из пара с использованием термодинамических и кинетических критериев. В качестве термодинамической основы выбора условий синтеза SbSI и роста кристаллов этого соединения рекомендуется использовать Р-Т-х фазовую диаграмму системы $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbI}_3$. Для определения оптимальной добавки серы предлагается рассчитать зависимость скорости массопереноса от количества добавляемой серы с использованием программы “ SbSI ”.

В ходе выполнения задачи студенты должны освоить следующие теоретические разделы:

- Р-Т-х фазовые диаграмм как основа выбора термодинамических условий получения конденсированных фаз заданного состава.
- Химический транспорт через пар. Термодинамические принципы выбора транспортирующего агента.
- Массоперенос через газовую фазу. Типы массопереноса: диффузия (концентрационная и термодиффузия), гравитационно-конвективные потоки (термические и концентрационные), стефановский поток. Лимитирующие стадии массопереноса. Расчет скоростей массопереноса в зависимости от температур испарения, кристаллизации, также концентрации транспортирующего агента.
- Испарение и кристаллизация. Понятие о кристаллизации из пара и лимитирующих стадиях кристаллизации. Оптимизация условий кристаллизации из пара.
- Сегнетоэлектрические свойства SbSI. Взаимосвязь сегнетоэлектрических и механических свойств SbSI с его кристаллическим строением.

1.2. План-схема работы

- Знакомство с литературой. Теоретический выбор условий кристаллизации и расчет количества транспортирующего агента. Построение графиков зависимостей скорости массопереноса SbSI: а) от концентрации серы в газовой фазе; б) от температур испарения и кристаллизации.
- Синтез SbSI и рентгенофазовый анализ полученного соединения.
- Подготовка и загрузка ампулы для роста кристаллов.
- Проведение эксперимента по росту кристаллов SbSI из пара.
- Рентгенофазовый анализ полученных кристаллов.
- Обработка данных по скоростям массопереноса, сравнение с расчетом.
- Построение температурной зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SbSI и определение температуры Кюри (T_c).
- Обсуждение результатов, оформление отчета и защита работы.

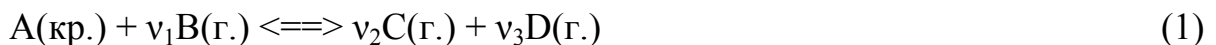
2. Теоретическая часть

2.1. Основы теории химического транспорта

2.1.1. Химический транспорт в газовой фазе.

Химическим транспортом называют явление массопереноса в градиенте температур под воздействием добавки небольшого количества летучего вещества, называемого *транспортирующим агентом* или *транспортёром*. Транспортирующий агент не расходуется в процессе переноса *транспортируемого вещества*.

Химический транспорт в газовой среде осуществляется в результате обратимой химической реакции взаимодействия транспортирующего агента с транспортируемым веществом с образованием газообразных продуктов реакции. Такая реакция называется *химической транспортной реакцией* и в общем случае может быть записана в следующем виде:



где: $A(\text{кр.})$ - транспортируемое вещество; $B(\text{г.})$ - транспортирующий агент; $C(\text{г.})$, $D(\text{г.})$ - газообразные продукты реакции.

Принципиальная схема химического транспорта вещества $A(\text{тв.})$ через газовую фазу приведена на рис.1.

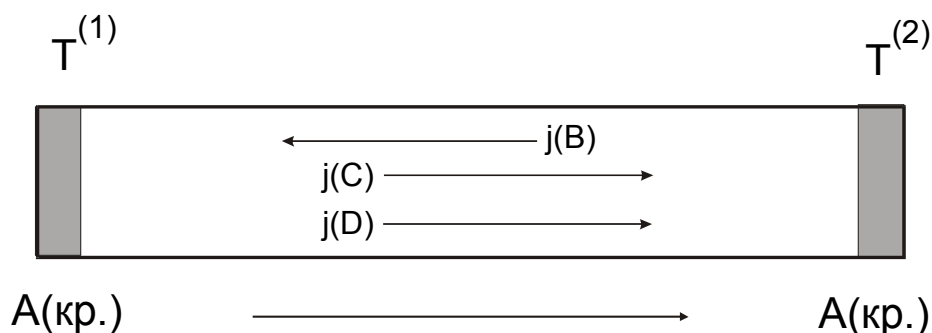


Рис.1. Схема химического транспорта.

2.1.2. Направление химического транспорта.

При химическом транспорте (см. рис.1) в зоне с температурой $T^{(1)}$ происходит прямая реакция (1) взаимодействия транспортирующего агента

В(г.) с исходным веществом А(кр.), сопровождающаяся выделением газообразных продуктов С(г.) и D(г.). Газообразные продукты реакции переносятся в противоположный конец ампулы с температурой $T^{(2)}$. При температуре $T^{(2)}$ протекает обратная реакция, сопровождающаяся кристаллизацией транспортируемого вещества А(кр.) и выделением транспортирующего агента В(г.). Транспортирующий агент возвращается обратно в зону ($T^{(1)}$), и цикл многократно повторяется до полного переноса транспортируемого вещества.

Перенос вещества при химическом транспорте может идти как от более высокой температуры к более низкой, так и наоборот [2]. Направление химического транспорта определяется знаком энтальпии реакции (1). Если реакция (1) идет с поглощением тепла ($\Delta_r H > 0$), то химический транспорт идет от более высокой температуры к более низкой. При выделении тепла реакции ($\Delta_r H < 0$) вещество переносится в обратном направлении.

Вполне естественно, что химический транспорт может происходить только при наличии в паре заметных количеств всех газообразных участников реакции (1). Это возможно в случае близости константы равновесия (K_p) химической транспортной реакции к единице. В работе [2] на основании анализа многочисленных экспериментальных данных по химическому транспорту указывается, что химический транспорт может идти с заметной скоростью, если $0,01 < K_p < 100$.

2.1.3. Скорость массопереноса при химическом транспорте.

Скорость массопереноса при химическом транспорте определяется как количество вещества, перенесенного за единицу времени. Величина скорости массопереноса V , *моль/сек* связана с потоками молекул $j(i)$, *моль/с·см²* (см. рис.1) условием стехиометрии потоков:

$$V = S \cdot j(A) = - S \cdot j(B)/\nu_1 = S \cdot j(C)/\nu_2 = S \cdot j(D)/\nu_3 = \dots \quad (2)$$

В этом уравнении S – площадь поперечного сечения ампулы.

Если осуществляется диффузионный механизм массопереноса, то поток любой молекулярной формы $j(i)$ через пар можно описать уравнением [6]:

$$j(i) = - (D_i/RT)(\Delta p_i/L) + (v/RT) \cdot p_i \quad (3)$$

где: $j(i)$ - поток i -го компонента; D_i - коэффициент диффузии i -го компонента в газовой смеси; Δp_i - разность парциальных давлений i -го компонента; L - длина диффузионного пути; v - скорость перемещения всей массы газа в целом (Стефановский поток)

Скорость химического транспорта лимитируется, как правило, скоростью диффузии через пар компонента с минимальным парциальным давлением ($p_{\min.}$). Для такого потока вкладом стефановского потока можно пренебречь, что позволяет существенно упростить уравнение (3):

$$j(\lim) = - (D/RT)(\Delta p_{\lim} /L)$$

и использовать для расчета скорости массопереноса следующее уравнение:

$$V = - S(D/RT)(\Delta p_{\lim} /L) \quad (4)$$

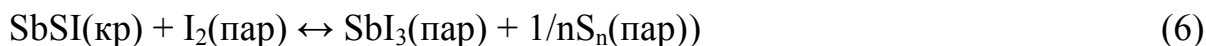
2.2. Выбор условий кристаллизации SbSI.

2.2.1. Исходные условия.

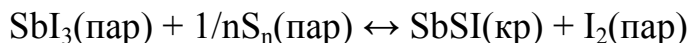
а) Пар над SbSI состоит в основном из молекул SbI_3 . Это соединение при нагревании разлагается на нелетучий Sb_2S_3 (кр.) и газообразный SbI_3 (г.).



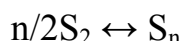
б) Рост кристаллов SbSI осуществляется в двухтемпературной ($T^{(1)} > T^{(2)}$) градиентной печи в запаянной стеклянной ампуле (рис.1). В качестве добавок для осуществления химического транспорта используют иод или серу. При добавлении иода происходит его взаимодействие с сульфидом сурьмы с образованием летучих компонентов - серы и иодида сурьмы.



Так как вследствие термической диссоциации сульфоиодида сурьмы в паре присутствует иодид сурьмы, то явление массопереноса наблюдается и при добавлении серы. В этом случае добавка серы реагирует по обратной реакции с иодидом сурьмы с выделением иода и кристаллического сульфоиодида сурьмы.



в) Принимаются во внимание все значимые молекулярные формы серы в газовой фазе от S_2 до S_8 ,



связанные между собой константами равновесия K_n :

$$p(\text{S}_n) = K_n \cdot p(\text{S}_2)^{n/2}$$

в) Исходный SbSI помещается в один конец ампулы с более высокой температурой $T^{(1)}$.

г) Кристаллизация SbSI происходит в другом конце ампулы при более низкой температуре $T^{(2)}$.

д) Давление пара иодида сурьмы в ампуле определяется трехфазным равновесием $\text{S}(\text{SbSI})\text{-S}(\text{Sb}_2\text{S}_3)\text{-V}$ при температуре $T^{(1)}$ и описывается уравнением:

$$\lg P(\text{SbI}_3) = -6600/T^{(1)} + 13,1 \quad (7)$$

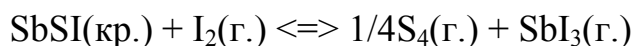
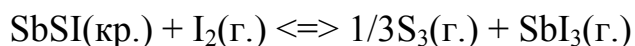
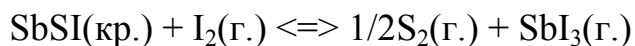
При расчете парциального давления пара иодида сурьмы необходимо принять во внимание следующие приближения и ограничения:

- Это уравнение справедливо для трехфазного равновесия $\text{S}(\text{SbSI})\text{-S}(\text{Sb}_2\text{S}_3)\text{-V}$ в двухкомпонентной системе $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$. При наличии в ампуле паров серы и иода парциальное давления пара SbI_3 может несколько отличаться от рассчитанного из-за небольшого изменения состава кристаллического SbSI в пределах области гомогенности..

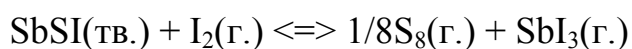
- Условие (д) выполняется только при условии, что в зоне кристаллизации осуществляется двухфазное равновесие $\text{S}(\text{SbSI})\text{-V}$. Если это условие не выполняется (конденсируется жидкость), то давление пара в ампуле может определяться температурой холодной части ампулы.

е) В зоне кристаллизации при температуре $T^{(2)}$ наблюдается только двухфазное равновесие $S(\text{SbSI})\text{-V}$.

ж) Уравнения химических транспортных реакций с учетом всех молекулярных форм серы имеют следующий вид:



.....



Всего семь реакций, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия.

2.2.2. Основные принципы выбора условий получения кристаллического SbSI .

а) Определение температурного интервала существования SbSI при заданном парциальном давлении $P(\text{SbI}_3)$.

Согласно фазовой диаграмме кристаллы сульфоиодида сурьмы могут быть получены только в определенном интервале температуры. Рассмотрим случай, когда в зоне испарения при температуре $T^{(1)}$ осуществляется трехфазное равновесие $S(\text{SbSI})\text{-S}(\text{Sb}_2\text{S}_3)\text{-V}$. Тогда давление иодида сурьмы в ампуле задается трехфазным равновесием $S(\text{SbSI})\text{-S}(\text{Sb}_2\text{S}_3)\text{-V}$ при температуре $T^{(1)}$ и может быть легко определено из $P\text{-}T$ проекции фазовой диаграммы системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ (рис.2). При снижении температуры кристаллизации при неизменной температуре испарения парциальное давление иодида сурьмы в ампуле остается неизменным. Согласно $P\text{-}T$ проекции диаграммы при снижении температуры кристаллизации ниже температуры испарения при $P(\text{SbI}_3) = \text{const}$ вначале осуществляется двухфазное равновесие $S(\text{SbSI})\text{-V}$, которое при дальнейшем понижении температуры переходит в трехфазное $S(\text{SbSI})\text{-L-V}$ с

появлением жидкости. Естественно, что рост кристаллов SbSI в условиях конденсации расплава, обогащенного иодидом сурьмы, невозможен.

Для облегчения анализа Р-Т-х фазовой диаграммы рекомендуется построить диаграмму области конденсации SbSI в координатах $T(\text{исп.}) - T(\text{конд.})$. Схема такой диаграммы приведена на рис.3.

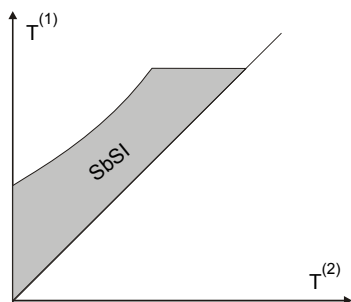


Рис.3. Схема построения графика области конденсации SbSI в зависимости от температур испарения $T^{(1)}$ и кристаллизации $T^{(2)}$.

Из Р-Т-х фазовой диаграммы можно определить только область термодинамической устойчивости SbSI, однако этих данных недостаточно для определения условий роста кристаллов. При выборе условий роста необходимо принимать во внимание температуру кристаллизации и скорость массопереноса.

б) Выбор температуры роста кристаллов с учетом кинетических критериев. Как известно, предельная скорость роста кристаллов и их совершенство зависят от температуры кристаллизации. При низкой температуре кристаллы растут медленно, а при высокой – быстро. Однако, повышение температуры способствует получению более дефектных кристаллов. Эти проблемы обсуждаются в работах [5, 6]. Предлагается выбрать наиболее подходящее значение температуры кристаллизации и обосновать свой выбор на основе известных моделей роста кристаллов.

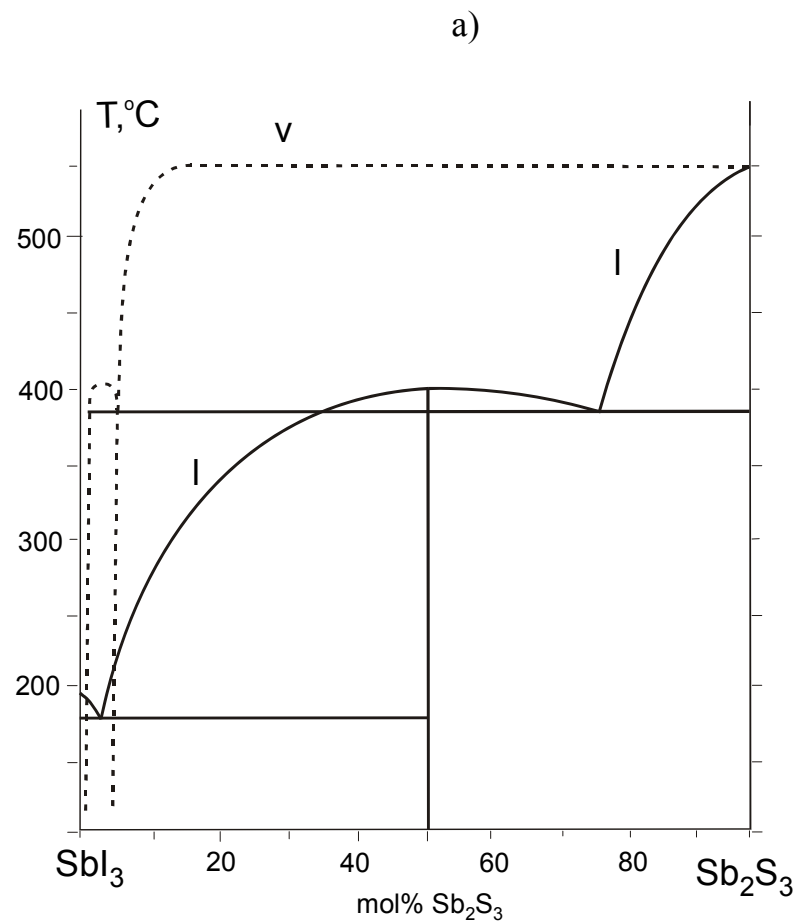


Рис. 2-а. Т-х проекция фазовой диаграмма системы иодид сурьмы-сульфид сурьмы

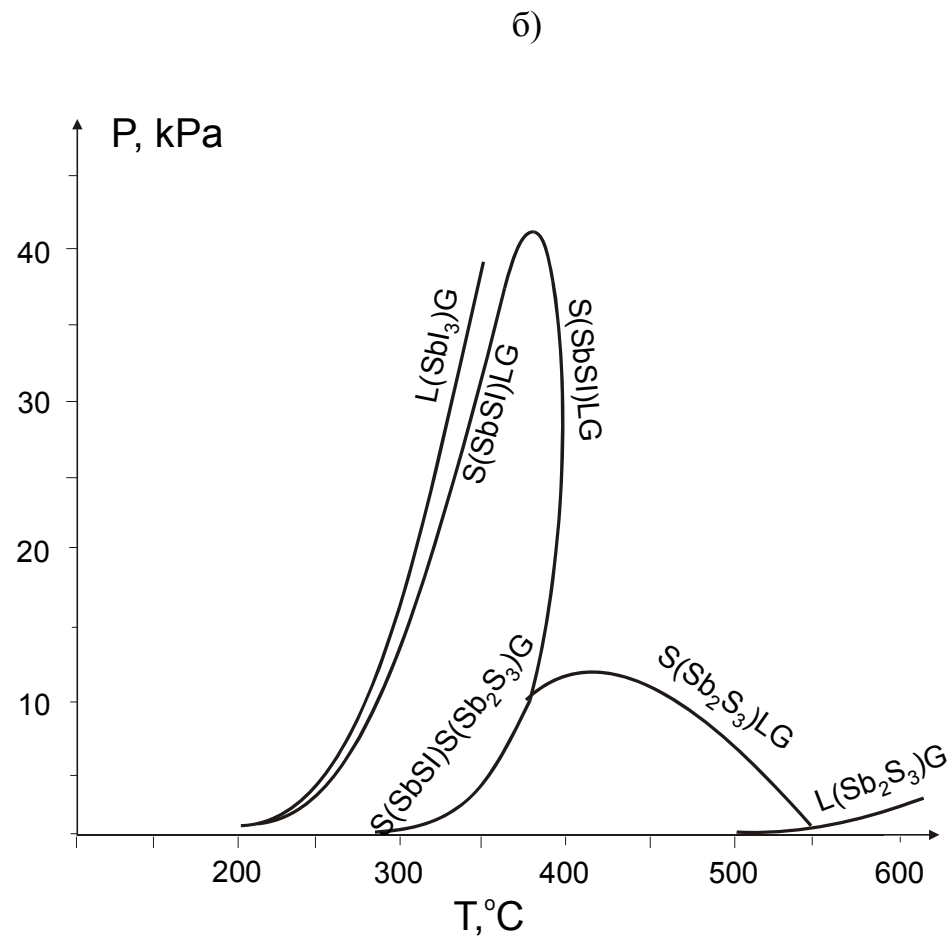


Рис. 2-б. Р-Т проекция фазовой диаграмма системы иодид сурьмы-сульфид сурьмы

2.2.3. Управление скоростью массопереноса.

Скорость роста кристаллов определяется разностью температур испарения и кристаллизации, а также количеством транспортирующего агента. Условия роста ($T^{(1)}$, $T^{(2)}$, количество транспортирующей добавки) подбираются таким образом, чтобы обеспечить рост кристаллов SbSI с заметной скоростью (1-2 г за 10 суток) с учетом всех изложенных выше ограничений..

Для выбранных температур испарения и кристаллизации по программе “SbSI” рассчитывают оптимальную добавку транспортирующего агента. В качестве добавки для осуществления химического транспорта SbSI рекомендуется использовать серу. Для выбора условий роста кристаллов с заданной скоростью и обоснования сделанного выбора рекомендуется построить графические зависимости скорости массопереноса от:

- а) концентрации серы C_S в газовой фазе при $T^{(1)}$ и $T^{(2)} = const$
- б) температуры испарения $T^{(1)}$ при $T^{(2)}$ и $C_S = const$
- в) температуры кристаллизации $T^{(2)}$ при $T^{(1)}$ и $C_S = const$

2.3. Описание программы “SbSI”

Программа “SbSI” позволяет рассчитывать скорость массопереноса в зависимости от $T^{(1)}$, $T^{(2)}$, количества транспортирующей добавки и геометрических размеров ампулы. Дополнительная программа “SbSI-2” позволяет построить график зависимости скорости массопереноса от концентрации серы в паре. Для расчета скоростей массопереноса решается следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} 1. \quad & p^{(1)}I_2 + p^{(1)}SbI_3 + p^{(1)}S_2 + p^{(1)}S_3 + \dots + p^{(1)}S_8 = \\ & = p^{(2)}I_2 + p^{(2)}SbI_3 + p^{(2)}S_2 + p^{(2)}S_3 + \dots + p^{(2)}S_8 \end{aligned} \quad (8)$$

$$2. \quad V_{\text{mass}}(\text{SbSI}) = S \cdot j_{\text{mass}}(\text{SbSI}) = -M(I_2) \cdot j_{\text{mol}}(I_2) \quad (9)$$

$$3. \quad j_{\text{mol}}(I_2) = -j_{\text{mol}}(SbI_3) = -\sum j_{\text{mol}}(S_n) \cdot n \quad (10)$$

$$4. \quad j_{\text{mol}}(I_2) = - (D(I_2)/RT_{\text{cp.}}) * (p^{(1)}I_2 - p^{(2)}I_2)/L \quad (11)$$

$$5. \quad p^{(1)}I_2 = p^{(1)}SbI_3 \cdot (p^{(1)}S_2)^{1/2}/K_p^{(1)}$$

$$\ln K_p^{(1)} = - \Delta_r H^\circ_{T(1)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(1)}/R \quad (12)$$

$$6. p^{(1)} S_n = K^{(1)} p(S_n) \cdot (p^{(1)} S_2)^{n/2} \quad (13)$$

$$7. \ln K_p^{(1)} = - \Delta_r H^\circ_{T(1)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(1)}/R \quad (14)$$

$$8. p^{(2)} I_2 = p^{(2)} SbI_3 \cdot (p^{(2)} S_2)^{1/2}/K_p^{(2)} \quad (15)$$

$$\ln K_p^{(2)} = - \Delta_r H^\circ_{T(2)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(2)}/R$$

$$9. p^{(2)} S_n = K^{(2)} p(S_n) \cdot (p^{(2)} S_2)^{n/2} \quad (16)$$

$$10. \ln K_p^{(2)} = - \Delta_r H^\circ_{T(2)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(2)}/R \quad (17)$$

$$11. m_{(S)}/V \cdot M_{(S)} = (1/RT_{cp.}) \cdot [\Sigma(v_1/v_i)/T^{(1)} + \Sigma(v_1/v_i)/T^{(2)}] \quad (18)$$

где: $p^{(1)}_i$ и $p^{(2)}_i$ - парциальные давления молекул при $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$;

$V_{mass}(SbSI)$ - массовая скорость переноса SbSI;

$j_{mass}(SbSI)$ - поток массы SbSI; $j_{mol}(i)$ - молярный поток i-х молекул;

S, L, V - сечение, длина и объем ростовой ампулы;

$\Delta_r H^\circ_T$ и $\Delta_r S^\circ_T$ - стандартные энтальпия и энтропия реакции (7) при $n=2$;

$K_p(1)$ и $K_p(2)$ - константы равновесия реакции (7);

$K^{(1)}p(S_n)$ и $K^{(2)}p(S_n)$ - константы равновесия молекулярных форм серы;

$m_{(S)}$ и $M_{(S)}$ - навеска и молекулярный вес серы.

В качестве дополнительной информации выводятся значения парциальных давлений газообразных компонентов при температурах $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$. На основании этих данных предлагается определить, поток каких молекул лимитирует скорость массопереноса.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез SbSI.

Синтез SbSI проводят в кварцевой вакуумированной ампуле (рис.4.) из стехиометрических количеств сурьмы, серы и иода. Вначале во взвешенную кварцевую ампулу помещают навеску серы и переплавляют в вакууме с целью обезвоживания. Затем ампулу взвешивают повторно и

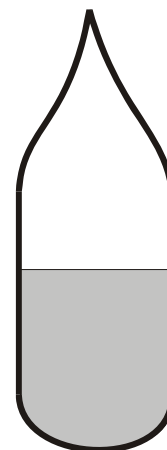


Рис.4. Ампула для синтеза SbSI

определяют количество серы. По величине навески серы рассчитывают количества сурьмы и иода. Навески измельченных сурьмы и иода вносят в ампулу. Ампулу откачивают фарвакуумным насосом до остаточного давления 10^{-2} мм рт.ст. и запаивают. Синтез проводят при температуре 500°C в течение 2-х суток. Нагрев до температуры синтеза ведут по линейному режиму в течение 2-х суток. Полученное вещество затем отжигают не вынимая из печи при 360°C в течение 2-х суток. Охлаждение производится в выключенной печи. Всего синтезируют 2 г вещества.

3.2. Рост кристаллов

Кристаллы SbSI выращивают в стеклянных (из "молибденового" или "пирексового" стекла) ампулах, помещенных в двухзонную градиентную печь (рис.5).

Ампулы промывают концентрированной азотной кислотой и споласкивают дистиллированной водой. Навеску SbSI 2 г и рассчитанное количество серы загружают в сухую ампулу. Ампулу откачивают до остаточного давления 10^{-2} мм рт.ст. и запаивают.

Ампулу с веществом помещают в печь и выдерживают вначале в обратном градиенте температуры в течение 1 суток с целью очистки зоны кристаллизации от остатков вещества. Температура зоны испарения при этом поддерживается близкой к рабочей, а температура зоны кристаллизации устанавливается на $40 - 60^{\circ}\text{C}$ выше температуры зоны испарения. Затем температуры выравнивают и начинают ступенчато (по $3-4^{\circ}\text{C}$) снижать температуру кристаллизации с выдержкой на каждой ступени не менее 4-5 час до появления первых зародышей кристаллов. Если скорость роста кристаллов при этом недостаточна, то увеличивают разность температур испарения и кристаллизации. Рост кристаллов ведут в течение 10 суток, после чего печь с ампулой выключают. Ампулу извлекают из печи и вскрывают, выросшие кристаллы взвешивают.

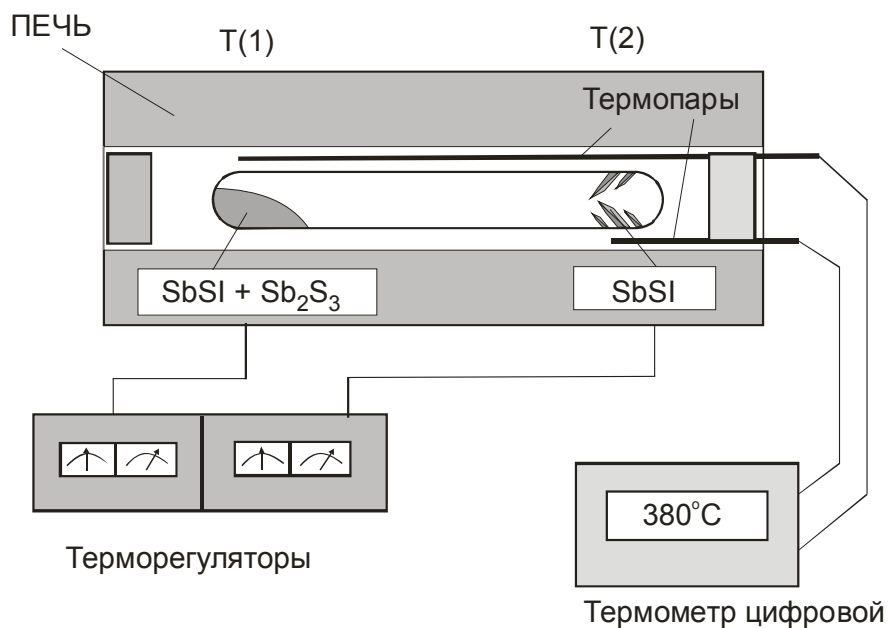


Рис.5. Схема установки для роста кристаллов SbSI.

Все изменения режимов и наблюдаемые явления записывают в рабочий журнал и прилагают к отчету. Особое внимание уделяют окраске паров, наличию или отсутствию жидкости, количеству зародышей кристаллов, количеству и форме полученных кристаллов.

3.3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных скоростей массопереноса.

Скорость массопереноса определяют по массе кристаллов, выросших за время проведения эксперимента. Теоретическую скорость массопереноса рассчитывают по программе 'SbSI' для реальных температур испарения и кристаллизации, количества добавляемой серы и геометрических размеров ампулы. Полученные значения экспериментальной и теоретической скоростей сравнивают между собой и делают вывод о механизме массопереноса.

3.4. Рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ синтезированного SbSI и полученных кристаллов проводится методом порошка на дифрактометре или с использованием камеры-

монокроматора Гинье. В последнем случае рентгенограммы промеряются с помощью компаратора ИЗА-2. Фазовый анализ проводят путем сравнения полученной рентгенограммы с имеющимися в базе данных. Параметры решетки рассчитывают по программе 'POWDER', сравнивают с литературными данными и делают вывод о типе кристаллической модификации SbSI.

3.5. Определение температуры Кюри.

Для определения температуры перехода сегнетофазы в парафазу (температуры Кюри) измеряют температурную зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) SbSI в интервале температур 0 - 30°C. Измерения проводят в терморегулируемой ячейке с использованием измерителя емкости и индуктивности Е7-12. Температуру Кюри определяют по максимуму на графике зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.

3.6. Оформление отчета.

В отчете должны быть отражены следующие основные этапы работы:

1. Определение области конденсации SbSI.
2. График зависимости скорости массопереноса SbSI от количества добавляемой серы. Расчет оптимальной добавки серы.
3. Графики зависимости скорости массопереноса SbSI от температуры испарения $T^{(1)}$ при $T^{(2)}$ и $C_S = const$ и температуры кристаллизации $T^{(2)}$ при $T^{(1)}$ и $C_S = const$
4. Обоснование выбора температур испарения и кристаллизации с учетом термодинамических и кинетических критериев.
5. Значения парциальных давлений газообразных компонентов при температурах $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$, выявление лимитирующего потока.
6. Схема установки для роста кристаллов SbSI.
7. Наблюдения зарождения и роста кристаллов SbSI. Описание формы кристаллов.

8. Рентгенофазовый анализ. Расчет параметров решетки. Вывод о типе кристаллической модификации.
9. Расчет скорости массопереноса. Сравнение с экспериментом. Вывод о механизме массопереноса.
10. График зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Определение T_c .

4. Контрольные вопросы

1. Почему синтез исходного вещества и рост кристаллов ведут в запаянных ампулах?
2. С какой целью при синтезе SbSI из простых веществ ампулу с веществами вначале медленно нагревают, а затем медленно охлаждают с выдержкой ниже температуры кристаллизации вещества?
3. Как зависят давления паров иода, серы и иодида сурьмы от температуры? Каких значений они могли бы достичь при температуре синтеза?
4. Что такое химический транспорт вещества через пар?
5. Какими критериями следует руководствоваться при выборе транспортирующего агента?
6. Какую информацию можно извлечь из Р-Т-х фазовых диаграмм при выборе условий получения конденсированных фаз заданного состава?
7. Какие химические процессы происходят при испарении и кристаллизации транспортируемого вещества?
8. От каких факторов зависит скорость массопереноса при химическом транспорте?
9. Какие механизмы массопереноса могут осуществляться при химическом транспорте?
10. Что такое лимитирующая стадия химического транспорта?

11. Как зависят скорости массопереноса от температур испарения, кристаллизации и количества транспортирующего агента?
12. С какой целью ростовую ампулу с веществом перед началом эксперимента по росту кристаллов выдерживают в обратном градиенте температуры?
13. С какой целью производят медленное охлаждение зоны кристаллизации ниже температуру зоны испарения?
14. От каких факторов зависит скорость роста кристаллов?
15. От каких факторов зависит форма растущих кристаллов? Понятие о кристаллизации из пара и лимитирующих стадиях кристаллизации. Оптимизация условий кристаллизации из пара.
16. Какое строение имеет кристаллический SbSI?
17. Как связаны электрофизические и механические свойства SbSI с его кристаллическим строением?

5. Рекомендуемая литература

Основная литература:

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа $A^V B^{VI} C^{VII}$. М.: Наука, 1982.
2. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964
3. Новоселова А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М.: МГУ, 1987, с.128-147.
4. Зломанов В.П. Р-Т-х диаграммы двухкомпонентных систем. М.: МГУ, 1980.
5. Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы.- В кн.: Рост кристаллов. М.: Мир, 1977, т.1, с.75-243.
6. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: Изд. МГУ, 1980.

Дополнительная литература:

1. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
3. Термодинамика и материаловедение полупроводников. / Под ред. В.М. Глазова. М.: Металлургия, 1992. с.322-334.
4. Поповкин Б.А. Физико-химические основы управляемого синтеза сульфоиодида сурьмы и других халькогено(оксо)галогенидов сурьмы и висмута. Автореферат и диссертация докт.хим.наук. М., 1983.
5. Поповкин Б.А., Долгих В.А., Трифонов В.А., Белоусов В.И., Новоселова А.В. Изучение давления и состава пара над некоторыми полупроводниковыми соединениями типа $A^V B^{VI} C^{VII}$. - В сб. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 1973, с.153-155.