

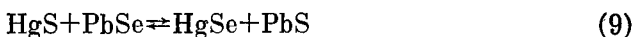
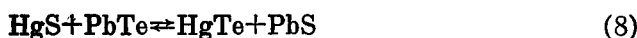
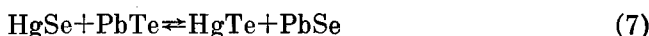
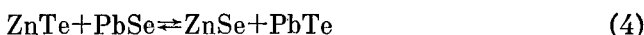
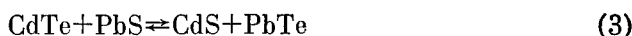
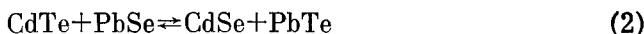
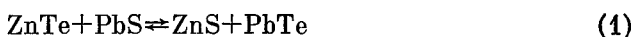
УДК 546.47/49'22/24+546.815'22/24

ТОМАШИК З. Ф., ТОМАШИК В. Н., ГРЫЦИВ В. И.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
СОЕДИНЕНИЙ  $A^{IV}B^{VI}$  И  $PbB^{VI}$

Плавление взаимной пары полупроводниковых соединений ведет к кристаллизации стабильной пары в смеси с тем полупроводниковым веществом, которое находится в избытке. Поэтому предвидение стабильной пары, т. е. направления реакции обмена при взаимодействии различных полупроводниковых веществ, представляет важную не только теоретическую, но и практическую задачу. В частности, предвидение сдвига химического равновесия в тройных взаимных системах дает возможность значительно сократить время экспериментального исследования той или иной смеси.

Цель настоящей работы — определение физико-химических закономерностей характера обменного взаимодействия на основе проведения расчетов изменения изобарно-изотермического потенциала в тройных взаимных системах, образованных полупроводниковыми соединениями типа  $A^{IV}B^{VI}$  и халькогенидами Pb. В указанных системах возможны следующие обменные химические реакции



Для расчетов использовали термодинамические константы халькогенидов Zn, Cd и Hg, приведенные в [1].

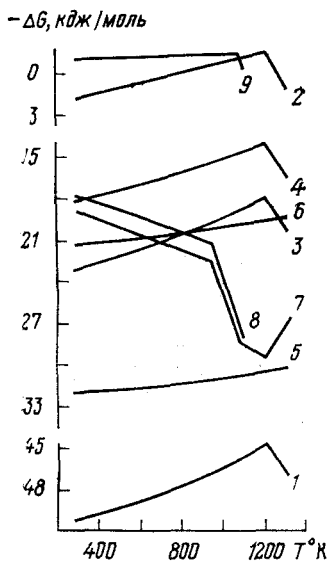
Термодинамические свойства халькогенидов Pb представлены ниже:

	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кдж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , дж/моль·град	$c_p$ , дж/моль·град	$T_{пл}$ , °К	$\Delta H_{пл}$ , кдж/моль
PbS	103,0 [2]	91,2 [3]	$44,35 + 16,318 \cdot 10^{-3} T$ [4]	1386 [3]	36,4 [3]
PbSe	99,2 [3]	102,5 [3]	$46,69 + 10,334 \cdot 10^{-3} T$ [5]	1353 [5]	45,6 [5]
PbTe	68,6 [6]	110,0 [5]	$46,74 + 11,715 \cdot 10^{-3} T$ [5]	1197 [5]	35,6 [5]

Результаты расчетов изменения изобарно-изотермического потенциала реакций (1) — (9) показаны на рисунке. Поскольку ошибки в определении

энтальпий образования не превышают  $\pm 4,0$  кдж/моль, а точность измерения стандартных энтропий лежит в пределах  $\pm 4$  дж/моль·град [1–6], то ошибки в проведенных расчетах существенно не влияют на конечные результаты.

Из рисунка видно, что во всех исследованных системах, за исключением (2), (9), обменные реакции происходят с образованием полупроводниковых веществ, записанных в правой части уравнений, т. е. выполняются те же физико-химические закономерности, что и в случае тройных взаимных систем на основе халькогенидов Sn и полупроводниковых соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$  [1]. В системах (2), (9), вероятно, имеет место некоторая неточность в определении термодинамических констант халькогенидов Pb. Так, если сравнить значения стандартных энтальпий образования соединений в рядах PbS–PbSe–PbTe ( $-103,0$ ,  $-99,2$ ,  $-68,6$  кдж/моль), SnS–SnSe–SnTe ( $-105,0$ ,  $-90,8$ ,  $-61,1$  кдж/моль) и GeS–GeSe–GeTe ( $-76,2$ ,  $-69,0$ ,  $-48,5$  кдж/моль), то обращает на себя внимание тот факт, что стандартная энтальпия образования PbSe несколько завышена. Если же действительная величина стандартной энтальпии PbSe имеет несколько меньшее значение, то равновесие в системах (2), (9) тоже будет сдвинуто вправо. Для более полного объяснения указанного несоответствия необходимы дополнительные исследования термодинамических параметров компонентов данных систем.



Температурные зависимости  $\Delta G_x^\circ$  реакций (1)–(9)

Таким образом, равновесие в тройных взаимных системах на основе халькогенидов Pb и полупроводниковых соединений  $A^{IV}B^{VI}$  сдвинуто в сторону образования пары полупроводниковых соединений, имеющих а) максимальную и минимальную температуры плавления; б) максимальную и минимальную энтальпии образования; в) минимальную и максимальную стандартные энтропии. Эти же закономерности соблюдаются и в тройных взаимных системах  $A^{IV}B^{VI} + SnB^{VI}$  [1],  $A^{IV}B^{VI} + A^{IV}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{VI} + GeB^{VI}$ . В случае тройных взаимных систем с участием халькогенидов Ge первое условие следует сформулировать следующим образом: квазибинарными будут те сечения, которые образованы соединениями, имеющими максимальную или минимальную температуры плавления. Это связано с тем, что в ряду GeS–GeSe–GeTe температуры плавления увеличиваются при переходе от GeS к GeTe, а не в обратном направлении, как это имеет место в случае остальных халькогенидов (Sn, Pb и элементов подгруппы Zn). Поэтому на квадрате тройной взаимной системы в данном случае соединения, имеющие максимальную и минимальную температуры плавления, будут расположены на одной из сторон квадрата, а не на диагональном сечении.

Анализируя результаты термодинамических расчетов в 36 тройных взаимных системах, можно прийти к заключению, что в общем случае в системах, состоящих из двухатомных молекул ( $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ ), равновесие сдвинуто в сторону образования взаимной пары соединений, отвечающих критериям а)–в). Эти критерии взаимосвязаны, и отдать предпочтение какому-либо из них невозможно. Поэтому при определении стабильной пары полупроводниковых соединений следует принимать во внимание совокупность всех трех признаков. В предложенные критерии не включены теплоемкости. Для соединений  $A^{IV}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{VI}$  эти величины близки между собой, и изменение теплоемкости в процессе протекания

реакции незначительно. В случае протекания обменных реакций между другими типами соединений, теплоемкости которых сильно различаются, стабильные диагонали тройных взаимных систем, по-видимому, будут определяться еще дополнительным критерием.

Результаты термодинамических расчетов экспериментально подтверждены при исследовании тройных взаимных систем на основе халькогенидов Zn и Cd[7-9].

### ВЫВОДЫ

С помощью вычисления изменения изобарно-изотермического потенциала в тройных взаимных системах на основе халькогенидов Pb и элементов подгруппы Zn установлены критерии образования стабильной пары соединений.

### Литература

1. Грыцив В. И., Томашик В. Н., Томашик З. Ф. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, т. 15, 42 (1979).
2. Shamsuddin. Met. Trans., v. B8, 349 (1977).
3. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . М., «Наука», 1975.
4. Карпов И. К., Киселев А. И., Легников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, Изд. СО АН СССР, 1971.
5. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Термодинамика в цветной металлургии, т. 6. М., «Металлургия», 1974.
6. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London, Butterworth, 1974.
7. Олейник Г. С., Томашик В. Н., Мизецкая И. Б. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, т. 14, 441 (1978).
8. Томашик В. Н., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, т. 14, 1434 (1978).
9. Томашик В. Н., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, т. 15, 202 (1979).

Институт полупроводников  
Академии наук УССР  
Житомирский педагогический институт

Поступила  
31 октября 1978 г.