

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

© 2004 г. Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова, Е.В. Стрыгина

Воронежский государственный университет

Расчет свободной энергии смешения Гиббса при различных температурах и составах твердых растворов на основе халькогенидов свинца был осуществлен на основании модели регулярных растворов и “физической концепции” растворов. Это позволило установить координаты области распада твердого раствора в системе PbS–PbTe, связанного с большой разницей параметров кристаллической решетки этих соединений. Показано, что стабильность твердых растворов увеличивается в ряду PbS–PbTe, PbSe–PbTe, PbS–PbSe.

Для создания современных полупроводниковых приборов все большее применение находят многокомпонентные твердые растворы, позволяющие в широких пределах варьировать параметры материала. Однако, известно, что при температурах ниже солидуса возможен нежелательный распад твердых растворов, приводящий к изменению эксплуатационных характеристик материала, в связи с чем актуальна оценка стабильности применяемых твердых растворов.

Как показано в [1], фактически все системы с положительной теплотой смешения должны иметь предел смешиваемости в твердой фазе, что не всегда подтверждается на практике. Причина этого несоответствия с теорией заключается в следующем. Если энтальпия смешения недостаточно велика, то критическая температура настолько низкая, что скорость процесса распада в твердом состоянии будет бесконечно малой; в результате образуется твердый раствор, который фактически является метастабильным. Вследствие этого большая часть фазовых диаграмм систем с неограниченной растворимостью в твердом состоянии, вероятно, неточна в области низких температур.

В последнее время появились работы [2,3], в которых установлено, что под влиянием внешних полей, в частности, импульсного магнитного поля, происходит значительное ускорение диффузионных потоков и система может перейти из метастабильного состояния в стабильное, т.е. при температуре ~ 298 К возможен распад непрерывного твердого раствора. Таким образом, в целях безопасной эксплуатации приборов в реальных условиях необходимо точное знание диаграммы состояния именно при низких температурах.

Твердые растворы $A^IVB^VI_xC^{VI}_{1-x}$ применяются для изготовления инфракрасных диодов и детекторов, термогенераторов, фотосопротивлений, лазеров и

приемников излучения длинноволновой области спектра. Отклонение свойств растворов от идеальных приводит к экстремумам температуры на линиях ликвидуса и солидуса и ограниченной взаимной растворимости халькогенидов металлов, что наблюдается экспериментально в системе PbS–PbTe. Наличие минимума температур ликвидуса в системе PbS–PbSe и возможного минимума (литературные данные противоречивы) в системе PbSe–PbTe [4] позволяет предполагать распад соответствующих твердых растворов при низких температурах.

Цель настоящей работы заключалась в термодинамической оценке стабильности твердых растворов в системах PbS–PbSe, PbS–PbTe, PbSe–PbTe с помощью независимых расчетных методов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В данной работе координаты области распада твердых растворов рассчитывали с использованием модельных приближений теории растворов и так называемой “физической концепции” твердых растворов.

В первом случае условия равновесия фаз α и β , на которые распадается квазибинарный твердый раствор, определяются системой уравнений

$$\partial G^{M(\alpha)}(x)/\partial x=0, \partial G^{M(\beta)}(x)/\partial x=0, \quad (1)$$

где $G^M(x)$ – относительная интегральная молярная свободная энергия Гиббса твердой фазы:

$$G^M(x) = x(1-x)W + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (2)$$

W – параметр взаимодействия (энергия взаимодействия) в твердой фазе.

Произведение $x(1-x)W$ представляет собой энтальпию смешения ΔH^M твердого раствора, которая оценивалась в данной работе на основе кристаллохимической теории изоморфных смесей Урусова [5]. Для энтальпии смешения в [5] получена обобщенная (кристаллохимическая) формула:

$$\Delta H^M = x(1-x)cmnz_M z_X (\Delta R/R)^2, \quad (3)$$

где x – состав (в мольных долях) твердого раствора, $m=k+1$ – число атомов в формуле соединения $M_k X_k$, z – заряд, n – координационное число замещаемого атома, c – эмпирическая константа, связанная с ионностью соединений, $\Delta R=R_2-R_1$ ($R_2>R_1$) – разность межатомных расстояний в соединениях, образующих твердый раствор, $R=x_1 R_1+x_2 R_2$ – среднее межатомное расстояние в твердом растворе. Данная формула применима для любых ионно-ковалентных соединений с одним условием, чтобы степени ионности этих соединений были достаточно близки. Это условие соблюдается, например, в тех случаях, когда замещающие друг друга атомы принадлежат к одной подгруппе периодической системы.

При вычислении энтальпии смешения по уравнению (3) были использованы следующие параметры: $m=2$, $n=6$ (халькогениды свинца имеют решетку типа NaCl), $z_M = z_X = 2$. Эмпирический параметр $c = 62,79$ кДж/моль для соединений данного типа [5]. Кратчайшие межатомные расстояния R в этих соединениях составляют половину периода идентичности решетки a ; соответствующие значения a приведены в табл.1. Так как величина $(\Delta R/R)$ зависит от молярности твердого раствора, то и величина энтальпии смешения будет зависеть от состава, что в конечном итоге приводит к асимметрии G^M -х кривых. Энтропия смешения при образовании твердого раствора в рамках этой модели считается равной конфигурационной энтропии идеального раствора.

Рассчитанные таким образом по формуле (2) концентрационные зависимости относительной интегральной молярной свободной энергии Гиббса для твердых растворов $PbS_{1-x}Te_x$, $PbS_{1-x}Se_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ при различных температурах представлены на рис.1а,3. Решение системы уравнений (1) с учетом (2) дает положение границ области распада – бинодаль (рис.2,4). (Координаты бинодали могут быть также определены графически по точкам перегиба на G^M -х кривых).

Существует и другой подход [6], позволяющий проводить расчет кривых ограниченной растворимости, не привлекая модельные приближения теории растворов и не используя величину энергии смешения. Важное преимущество этого способа заключается в том, что учитывается изменение свободной энергии за счет упругих напряжений и изменения частот колебаний атомов при образовании твердого раствора. При этом неупорядоченный твердый раствор, образованный изоморфными компонентами, рассматривается как аддитивная система, состоящая из следующих невзаимодействующих подсистем: а) атомных полиэдров среднего размера при $T=0$ К, образующих решетку идеального по периодичности кристалла; б) статистических смещений центров “реальных” атомных полиэдров относительно центров атомных полиэдров среднего размера; в) фононов; г) термически возбужденных электронов. Это так называемая “физическая концепция”

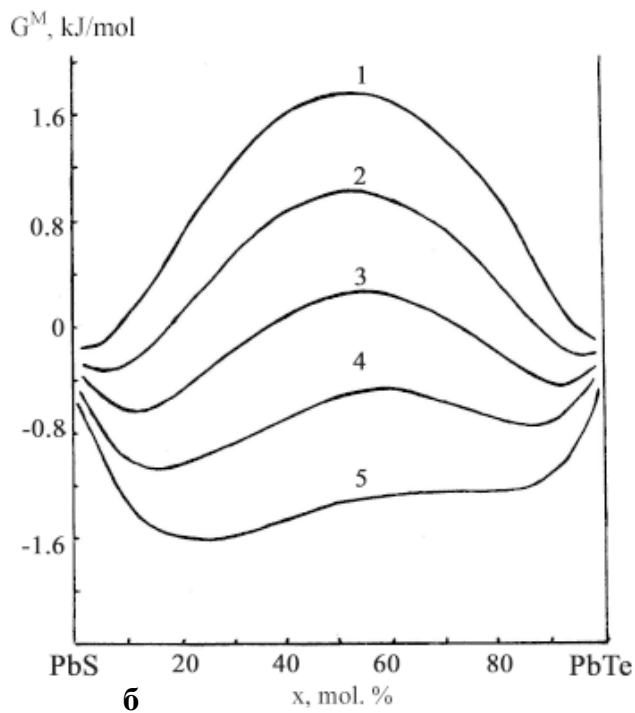
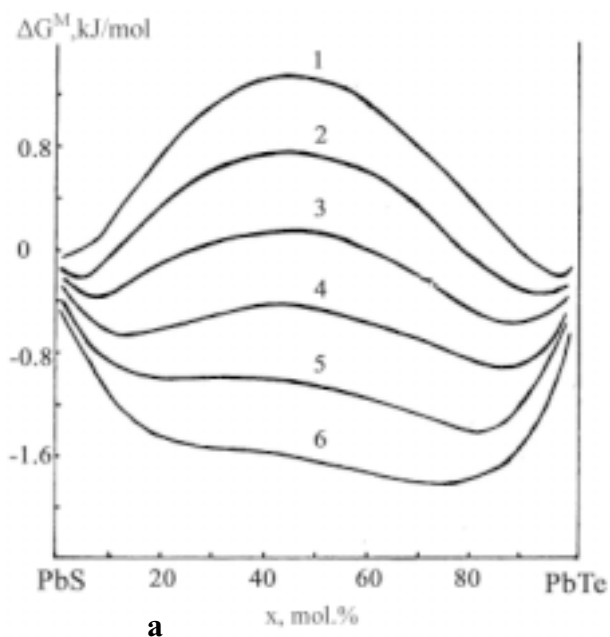


Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения сплавов $PbS_{1-x}Te_x$ при температуре (К): 1 – 670, 2 – 770, 3 – 870, 4 – 970, 5 – 1070, 6 – 1170; а) расчет по кристаллохимической теории Урусова, б) расчет в соответствии с “физической концепцией” твердого раствора

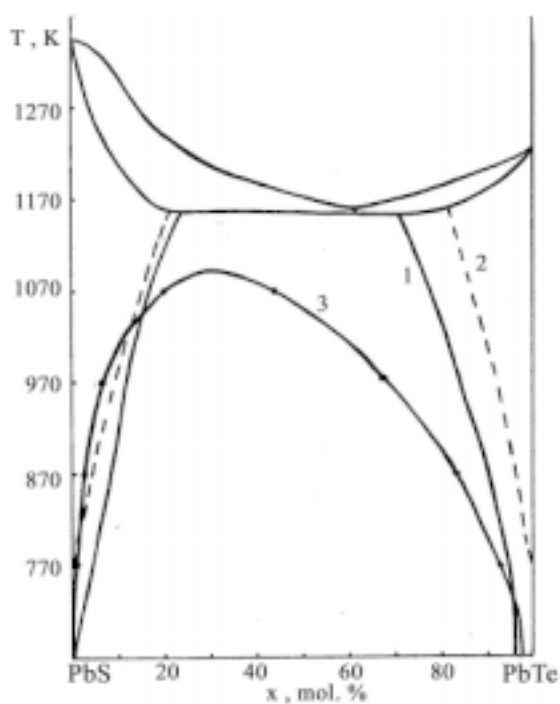


Рис. 2. Кривые распада твердого раствора $PbS_{1-x}Te_x$: 1 – расчет по кристаллохимической теории Урусова; 2 – расчет в соответствии с “физической концепцией” твердого раствора; 3 – экспериментальные данные

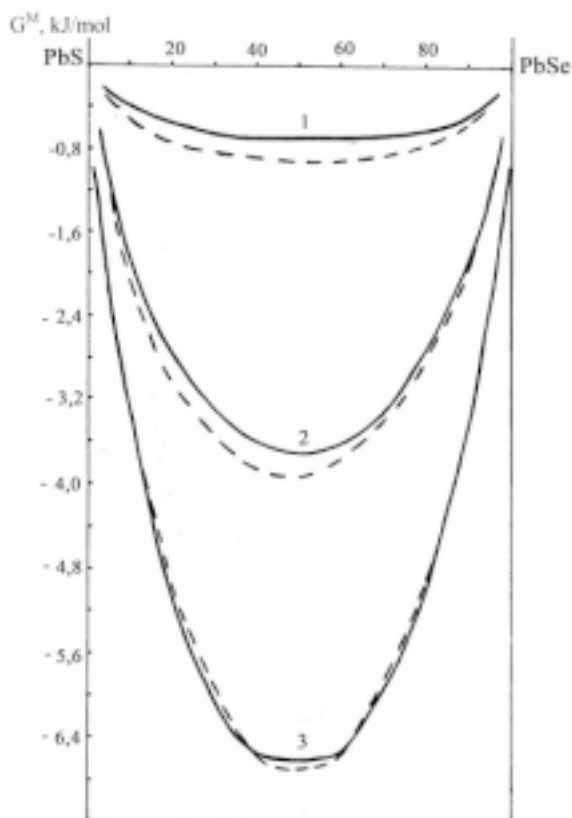


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения сплавов $PbS_{1-x}Te_x$ при температуре (К): 1 – 270, 2 – 770, 3 – 1270; (сплошная линия – расчет по кристаллохимической теории Урусова, пунктир – расчет в соответствии с “физической концепцией” твердого раствора)

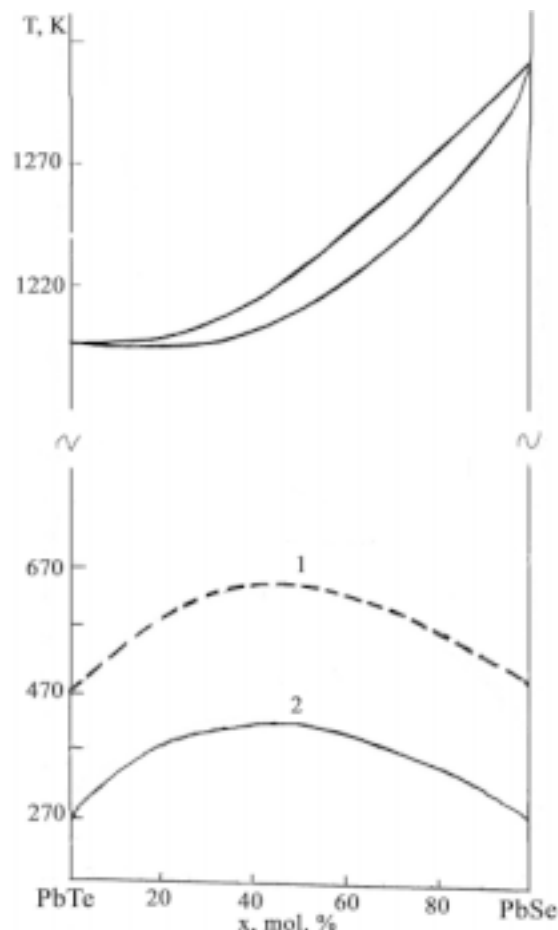


Рис. 4. Кривые распада твердого раствора $PbTe_{1-x}Se_x$: 1 – расчет в соответствии с “физической концепцией” твердого раствора; 2 – расчет по кристаллохимической теории Урусова

твердого раствора. Выражение для свободной энергии твердого раствора в этом случае имеет вид $G(x,T) = H^0(x) + G_{упр}(x,T) + G_{вибр}(x,T) + G_{эл}(x,T) - TS_{конф}(x)$, (4)

где $H^0(x)$ – энергия химической связи атомов кристаллической решетки при 0 К (без учета энергии нулевых колебаний и энергии упругих искажений). Все остальные компоненты свободной энергии соответствуют перечисленным выше независимым подсистемам; формулы для их расчета приведены в [6,7]. Электронная составляющая свободной энергии Гиббса в полупроводниковых твердых растворах очень мала по сравнению с остальными слагаемыми формулы (4), и нами не учитывалась.

Необходимые для расчета характеристики соединений, на основе которых образуются твердые растворы, представлены в табл.1 (а – параметр решетки, Θ – температура Дебая, γ_r – константа Грюнрайzena, α_l – линейный коэффициент термического расширения, E – модуль Юнга).

Для построения концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения $G^M(x)$ квазибинарных твер-

Характеристики халькогенидов свинца

Параметр	PbS	PbSe	PbTe	Литература
Θ_D , К (при 20 К)	149	144	127	[8]
E, ГПа	66,48	66,33	61,02	[8]*
a, нм	0,5935	0,6124	0,6452	[9]
α_L , 10^{-6} К	$0,005T+18,8$	$0,005T+17,9$	$0,002T+19,2$	[9]
γ_T	2,3	1,7	1,5	[10]

* - модуль Юнга рассчитывали по методу ФРХ (Фогхта В., Ройса А., Хилла Р.) [11] через упругие постоянные c_{11} , c_{12} , c_{44} , приведенные в [8].

дких растворов предварительно рассчитывали избыточную энтропию смешения и энтальпию смешения: $S^E(x,T) = S^{изб}(x,T) - [x_B S_B + x_A S_A]$, (5)
 $H^E(x,T) = \Delta H^0(x) + H^E_{вибр}(x,T) + H^E_{упр}(x,T)$, (6)
 где S_A и S_B – энтропии бинарных соединений, образующих твердый раствор, при температуре T; $S^{изб}(x,T)$ – избыточная энтропия твердого раствора: $S^{изб}(x,T) = S_{вибр}(x,T) + S_{упр}(x,T) = -\partial G_{вибр}/\partial T - \partial G_{упр}/\partial T$, (7)

$$H^E_{вибр}(x,T) = \partial(G_{вибр}/T)/\partial(1/T) - [x_B H_{Вибр} + x_A H_{Авибр}], \quad (8)$$

$$H^E_{упр}(x,T) = H_{упр}(x,T) = \partial(G_{упр}/T)/\partial(1/T). \quad (9)$$

Величина $\Delta H^0(x)$, представляющая собой разность энергии химической связи в реальном раство-

ре и аддитивной величины энергии связей в смеси компонентов, была исключена из формулы (4), т.к. рассчитать ее пока не представляется возможным.

Расчет по формулам (4) – (9) позволяет определить вклад энтропийного и энтальпийного факторов в величину избыточной энергии Гиббса смешения фаз, построить G^M -х кривые и по точкам перегиба на последних определить границы области расслоения в твердой фазе. Результаты расчета представлены на рис.1-5 и в табл.2,3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный в данной работе расчет концентрационной и температурной зависимостей энергии Гиббса смешения и областей расслоения твердых растворов в трех квазибинарных системах на основе халькогенидов свинца позволил установить следующее.

Общий вид G^M -х кривых, построенных для системы PbS-PbTe, указывает на термодинамическую нестабильность твердого раствора в этой системе даже при высокой температуре, что и наблюдается экспериментально [6]. Свободная энергия смешения, вычисленная в соответствии с “физической концепцией” твердого раствора, немного превышает величину G^M , рассчитанную по кристаллохимической формуле Урусова (рис.1), причем расхождение увеличивается по мере понижения температуры. Бинодальные кривые (рис. 2), построенные по результатам двух расчетных методов, имеют хорошее соответствие между собой (расхождение менее 10 мол.%), однако экспериментально зафиксированная область несмешиваемости при $T > 770$ К занимает меньший концентрационный интервал.

Следует отметить, что твердый раствор, образующийся на основе компонента с большим периодом решетки (PbTe), стабилен в большем концентрационном интервале. О более ярко выраженной тенденции к распаду твердого раствора, обогащенного сульфидом свинца, свидетельствует и значительное “провисание” солидуса левее минимальной точки (рис.2).

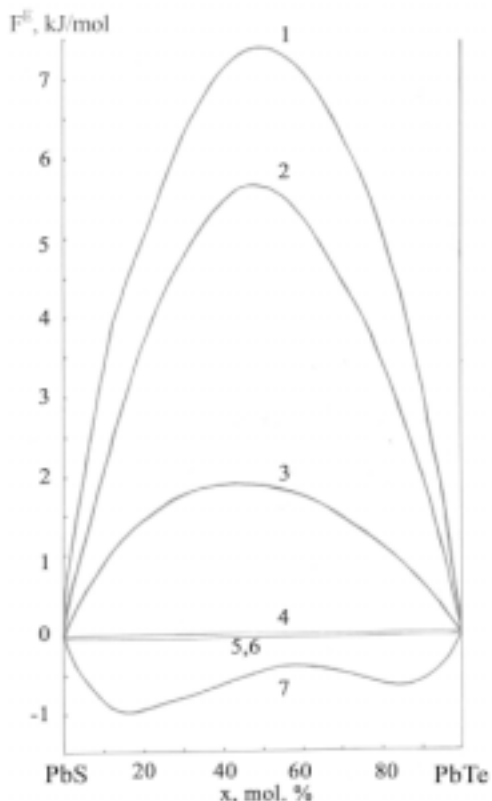


Рис. 5. Концентрационная зависимость избыточных функций смешения системы PbS-PbTe при T=1070 К. 1 – $H^E_{упр}$, 2 – G^E , 3 – TS^E , 4 – S^E , 5 – $H^E_{вибр}$, 6 – $S^E_{вибр}$, 7 – G^M

**Термодинамические функции (Дж/моль, S_i^E в Дж/моль·К) твердых растворов
в системе PbS – PbSe**

X, МОЛ.Д. PbSe	- $H_{\text{вибр}}^E$	$H_{\text{упр}}^E$	- $S_{\text{вибр}}^E$	$S_{\text{упр}}^E$	TS^E	G^E	- G^M
T=770 K							
0,02	1,0	73,5	0,002	0,021	14,8	58	570
0,10	4,8	338,0	0,010	0,097	66,3	267	1813
0,20	8,4	601,7	0,018	0,167	114,1	479	2723
0,30	11,0	790,8	0,024	0,212	144,9	635	3274
0,40	12,5	905,0	0,028	0,235	160,0	733	3574
0,50	12,9	944,0	0,029	0,238	160,9	770	3665
0,60	12,4	907,4	0,027	0,221	148,9	746	3560
0,70	10,8	795,1	0,024	0,187	125,4	659	3250
0,80	8,2	606,6	0,018	0,138	91,9	506	2695
0,90	4,6	341,7	0,010	0,075	49,6	288	1793
0,98	1,0	74,5	0,002	0,016	10,5	63	564
T=1070 K							
0,02	3,1	74,0	0,004	0,023	19,8	51	821
0,10	14,0	339,9	0,021	0,101	88,3	238	2653
0,20	24,7	605,0	0,036	0,178	151,5	429	4021
0,30	32,2	795,0	0,047	0,227	191,8	571	4861
0,40	36,6	909,7	0,054	0,251	211,1	662	5322
0,50	37,8	948,7	0,056	0,253	211,4	700	5463
0,60	36,1	911,8	0,053	0,235	194,9	681	5303
0,70	31,4	798,8	0,046	0,199	163,4	604	4828
0,80	23,7	609,4	0,035	0,147	119,2	467	3982
0,90	13,3	343,2	0,020	0,080	64,0	266	2625
0,98	2,9	74,8	0,004	0,017	13,4	59	831

Расчет концентрационной зависимости относительной интегральной молярной свободной энергии Гиббса для системы PbS-PbSe показал, что твердый раствор в этой системе устойчив вплоть до температуры 273 К. G^M -х кривые (рис.3) не имеют перегибов и являются выпуклыми относительно оси составов (в сторону отрицательных значений G^M) во всем концентрационном интервале. G^M -х кривые, рассчитанные разными методами, очень хорошо согласуются по величине G^M и расположены практически симметрично относительно $x = 0,5$. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что в данной системе разница межатомных расстояний у компонентов, образующих твердый раствор, очень маленькая (0,009 нм или 3%). Легкость образования и стабильность твердого раствора в данной системе подтверждается экспериментально. На дифрактограмме синтезированного нами образца $PbS_{0,5}Se_{0,5}$ присутствуют только линии твердого раствора.

Кривые температурно-концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения для системы PbSe-PbTe имеют вид, схожий с G^M -х кривыми системы PbS-PbTe, но расположены более симметрич-

но относительно эквимолярного состава. При температурах значительно ниже солидуса на G^M -х кривых появляется максимум, т.е. твердый раствор становится термодинамически нестабильным. Критическая температура составляет 470 ± 100 К (рис.4). Таким образом, система PbSe-PbTe с точки зрения стабильности твердых растворов занимает промежуточное положение между PbS-PbTe и PbS-PbSe.

Общим недостатком модельного описания поведения твердых растворов является отсутствие учета разницы молярных объемов компонентов, поскольку внимание уделяется лишь чисто “химическому” фактору – разнице энергий взаимодействия атомов того или иного сорта. В основной формуле кристаллохимической теории Урусова [5] (формула (3) в данной работе) учитывается влияние размерного фактора на энтальпию смешения, но не на энтропию. Описание твердого раствора в рамках “физической концепции” [6] позволило не только избежать этого недостатка, но и вскрыть влияние каждой составляющей избыточной свободной энергии, приводящей к отклонению от идеальности.

Термодинамические функции (Дж/моль, S_i^E в Дж/моль·К) твердых растворов в системе PbSe – PbTe

х, мол.д. PbTe	- $H_{\text{вибр}}^E$	$H_{\text{упр}}^E$	- $S_{\text{вибр}}^E$	$S_{\text{упр}}^E$	TS^E	G^E	- G^M
T=770 К							
0,02	0,3	249,8	0,004	0,049	34,5	215	412
0,10	1,1	1143,6	0,019	0,221	155,5	987	1093
0,20	1,9	1870,3	0,034	0,384	269,9	1754	1448
0,30	2,6	2649,5	0,045	0,494	345,8	2310	1608
0,40	3,0	3016,9	0,052	0,552	385,6	2628	1678
0,50	3,2	3130,8	0,054	0,563	391,7	2736	1669
0,60	3,0	2994,0	0,052	0,528	366,5	2624	1682
0,70	2,6	2609,4	0,046	0,452	312,5	2294	1614
0,80	2,0	1980,2	0,035	0,337	231,8	1746	1456
0,90	1,1	1109,3	0,020	0,185	126,9	981	1099
0,98	0,3	240,8	0,004	0,040	27,0	213	414
T=1070 К							
0,02	1,1	250,5	0,005	0,058	56,3	193	679
0,10	5,1	1146,8	0,024	0,261	253,5	888	2002
0,20	9,0	2031,3	0,043	0,454	439,5	1583	2867
0,30	11,8	2656,2	0,057	0,583	562,5	2082	3350
0,40	13,4	3024,2	0,065	0,651	626,6	2384	3600
0,50	13,9	3138,0	0,068	0,663	635,9	2488	3675
0,60	13,4	3000,6	0,066	0,622	594,4	2393	3591
0,70	11,6	2615,0	0,058	0,531	506,3	2097	3334
0,80	8,8	1984,2	0,044	0,395	375,3	1600	2849
0,90	5,0	1111,5	0,025	0,217	205,3	901	1989
0,98	1,1	241,2	0,006	0,046	437,1	196	675

Результаты расчета концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций смешения твердых растворов представлены в табл.2,3 и на рис.5. Они показывают, что в изучаемых системах имеет место положительное отклонение от идеальности. Определяющий вклад в величину избыточной энергии смешения G^E вносит положительная энтальпия смешения. При этом упругая составляющая $H_{\text{упр}}^E$ значительно превышает вибрационную составляющую $H_{\text{вибр}}^E$ избыточной энтальпии смешения.

Избыточная энтропия смешения определяется также, в основном, величиной упругой составляющей. С ростом температуры $S_{\text{упр}}^E$ увеличивается, что в конечном итоге определяет температурную зависимость избыточной энергии Гиббса: при повышении температуры G^E уменьшается, т.е. уменьшается отклонение от идеальности.

Сравнение термодинамических величин для разных систем при одинаковой температуре показывает, что наиболее значительное отклонение от идеальности наблюдается в системе PbS-PbTe. Это обусловлено тем, что упругая составляющая избыточной энтальпии смешения в твердом растворе $PbS_{1-x}Te_x$ наибольшая, т.к. у компонентов этого раствора разница

межатомных расстояний (металл – халькоген), которая и определяет в основном величину $H_{\text{упр}}^E$, максимальная среди рассматриваемых систем (0,026 нм или 9%). Абсолютная величина $H_{\text{вибр}}^E$ для системы $PbS_{1-x}Te_x$ также больше, чем в двух других системах, что связано со значительной разницей параметров Θ , α_d , γ_r у соединений PbS и PbTe (см. табл.1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа физико-химических особенностей соединений $A^{IV}B^{VI}$ в [4] сделан вывод, что пределы растворимости этих соединений друг в друге определяются различием кристаллического строения и характера химической связи в соединениях; полиморфизмом компонентов; отклонением от стехиометрии, а также влиянием размерного фактора – различия в межатомных расстояниях металл-халькоген в структурах соединений.

Халькогениды свинца принадлежат к одной структурной группе, обладают близким характером химической связи, незначительным отклонением от стехиометрии и характеризуются достаточно большой степенью ионности связи, что способствует формированию на их основе непрерывных твердых

растворов, обладающих, однако, неодинаковой термодинамической устойчивостью.

Соединения PbS и PbSe обладают наиболее близкими, а PbS и PbTe, напротив, сильно различающимися значениями всех физико-химических и кристаллохимических характеристик (табл.1). Соответственно, твердый раствор $PbS_{1-x}Se_x$ легко образуется и является стабильным; твердый раствор $PbS_{1-x}Te_x$ термодинамически неустойчив даже при высоких температурах; а в промежуточной по свойствам компонентов системе PbSe-PbTe имеется тенденция к распаду твердого раствора при достаточно низкой температуре.

Принципиальное согласие результатов расчета бинодальных кривых по двум независимым методам, а также анализ термодинамических функций смешения позволяют заключить, что основным фактором, определяющим уменьшение стабильности твердых растворов в ряду PbS-PbSe, PbSe-PbTe, PbS-PbTe, является увеличение разницы межатомных расстояний в соединениях, на основе которых формируются твердые растворы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.:Металлургия, 1981. 336 с.

2. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V.89. P.51-147.
3. Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, вып.19. С.50-55.
4. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. М.: Наука, 1991. 370 с.
5. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
6. Удовский А. Л., Вамберский Ю. В., Иванов О. С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 29. С. 1377.
7. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Козлова Ю.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т.76, №9. С.1600-1604.
8. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник/ Под. ред. Новоселовой А.В. М.: Наука, 1979.
9. Физические величины. Справочник. // Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
10. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
11. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.