

О СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И ДИССОЦИАЦИИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ И ГАЛОГЕНИДОВ ТАЛЛИЙ.

Перов Е.Ю., Барчий И.Е.

Практическое использование многих из сложнейших полупроводниковых фаз тормозится главным образом трудностями получения и термической стабилизации с воспроизводимыми свойствами. Поэтому основой современной материаловедения является возможность воспроизведения соединений (а не только и не столько) соответствующих фаз. Это стимулирует необходимость исследования области гомогенности, отклонения от стехиометрии, степени диссоциации и распада и других параметров полупроводниковых фаз. Перечисленные проблемы относятся к линии твердого тела, которая в настоящее время переживает качественно новую ступень развития, выдвигает необходимость переосмысления ряда уже решенных проблем ранее беспорядочных

закономерностей на базе накопившихся новых экспериментальных данных. К таким понятиям относятся химический потенциал и химическое соединение. Не вдаваясь в

подробности, отметим, что эволюция этих представлений по мере развития науки, вплоть до современных определений, дана в [1, 2], а диалектическая взаимосвязь дискретности и непрерывности в химии твердого тела на примере дальтонидных, бертоллидных и "фаз Курнакова" рассмотрена в [3].

Несомненно, что только молекулярные вещества имеют ярко выраженную тенденцию к соблюдению практически полной стехиометрии. Вместе с тем интенсивные научные исследования в области химии твердого тела, уточнение и совершенствование методик эксперимента позволили установить переменный состав и отклонение от стехиометрии все большего числа соединений немолекулярной природы. В связи с этим весьма проблематичной оказалась и формулировка понятия "химическое соединение" на основе стехиометрических законов химии. Согласно [1] химическое соединение - "... это продукт взаимодействия атомов или более простых молекул, взятых в целых и кратных отношениях, реальным проявлением которого является химический индивид, постоянного или переменного состава..." Обращается внимание на то, что в обычной химической практике понятия химического индивида, хотя и не тождественны, но в пределах средней ошибки химического анализа, практически совпадают, поэтому последние из них можно и не употреблять.

С позиции же химии твердого тела, когда речь идет о фазе со значительным отклонением от стехиометрии, сопровождающемся существенным изменением свойств, правильнее пользоваться термином не "химическое соединение", а "химический индивид" или "фаза на основе того или другого соединения" [1].

Эти понятия непосредственно связаны с областями гомогенности и склонностью к диссоциации многих самостоятельно существующих на диаграмме состояния фаз. Очень часто для таких соединений в пределах их существования наблюдается сдвиг температурного максимума относительно стехиометрического состава. Такой факт наблюдался нами неоднократно при исследовании областей гомогенности многочисленных сложных халькогенидов и галогенидов [4-7].

Еще Н.С. Курнаковым была высказана идея о связи формы (радиуса кривизны) и положения максимума кривых плавкости со степенью диссоциации химических соединений на образующие его компоненты [8]. Если соединение практически не диссоциирует при плавлении, то ему отвечают острые (сингулярные) максимумы кривых ликвидуса и солидуса (радиусы кривизны в этих точках практически равны нулю). В случае диссоциации соединений только в жидкой фазе, кривая ликвидуса приобретает плавный максимум, а кривая солидуса сохраняет острый. Если диссоциация проходит в той и в другой фазах оба максимума плавные. С увеличением степени диссоциации соединения в одной из фаз возрастает радиус кривизны соответствующей кривой [9].

Несмотря на большое значение, которое имеет ход кривых моновариантного равновесия вблизи состава промежуточных фаз для теории физико-химического анализа и практики полупроводникового материаловедения, этому вопросу до последнего времени уделялось очень мало внимания. Исключением являются многочисленные оригинальные работы Глазова В.М. и Павловой Л.М. [9, 10], в которых не только обобщены имеющиеся в этом направлении результаты, но и разработана проблема термической стабильности конгруентно плавящихся бинарных (а в последнее время тройных) промежуточных фаз в точке плавления с использованием современной вычислительной техники, что дает возможность управления степенью дефектности структуры при выращивании монокристаллов сложных полупроводников и, тем самым, получать материалы с практически воспроизводимыми свойствами.

В настоящей работе проведена экспериментальная оценка параметров диссоциации в точке максимума на примере одиннадцати сложных галогенидных и

халькогенидных фаз переменного состава по методике, описанной в [10]. Определение радиуса кривизны (α_0^L), степени (α_0^L) и константы (K_d) диссоциации соединений с конгруэнтным характером плавления связано с нахождением второй производной зависимости температуры кристаллизации от состава:

$$\rho_0^L = 1/(c^2T/dx^2), \quad (1)$$

где T - температура кристаллизации, К;

x - концентрация, мол. %.

Для этого необходимо аппроксимировать вблизи соединения зависимость $T = f(x)$, задаваемую в виде дискретных значений. С целью уменьшения влияния случайных ошибок при определении экспериментальных данных проводили сглаживающую линейную аппроксимацию методом простого степенного ряда с использованием ЭВМ.

Определить степень и константу диссоциации соединений в жидкой фазе при температуре плавления на основе анализа кривизны линий моновариантного равновесия возможно по формулам

$$\alpha_0^L = -(m+n)^2/mn \cdot \rho_0^L T^2 R / \Delta H_{пл} \quad (2)$$

где m, n - стехиометрические коэффициенты,

R - универсальная газовая постоянная,

$\Delta H_{пл}$ - энтальпия плавления соединения.

$$K_d = m^m n^n \alpha_0^{(m+n)} / [(1 + \alpha_0(m+n-1))]^{m+n-1} (1 - \alpha_0) \quad (3)$$

Все расчеты осуществлялись исходя из предположения, что исследуемые тройные соединения диссоциируют по ряду уравнений с различной долей их участия. Выбор возможных вариантов проводили на основе приблизительных расчетов изобарно-изотермических потенциалов рассматриваемых схем. В качестве примера даны варианты диссоциации соединения Tl_3PbI_3 в жидкой фазе при температуре плавления:

- а) $Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons 3Tl, ж + PbI_2, ж$
- б) $Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons TlPbI_2, ж + 2Tl, ж$
- в) $Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons TlPbI_2, ж + 2Tl, ж + I_2, г$
- г) $Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons 3Tl, ж + Pb, ж + I_2, г$
- д) $Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons Tl_3PbI_3, ж \rightleftharpoons 3Tl, ж + Pb, ж + I_2, г$

Известно, что изменения энтальпии и энтропии системы в результате реакций описываются уравнениями:

$$\Delta H^0_{298} = \sum H^0_{298} пр. - \sum H^0_{298} исх. \quad (4)$$

$$\Delta S^0_{298} = \sum S^0_{298} пр. - \sum S^0_{298} исх. \quad (5)$$

а изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

Используя уравнения 4-6, а также имеющиеся экспериментальные данные, проведены расчеты изобарно-изотермических потенциалов в зависимости от температуры возможных процессов диссоциации на примере Tl_3PbI_3 , которые графически представлены на рис. 1.

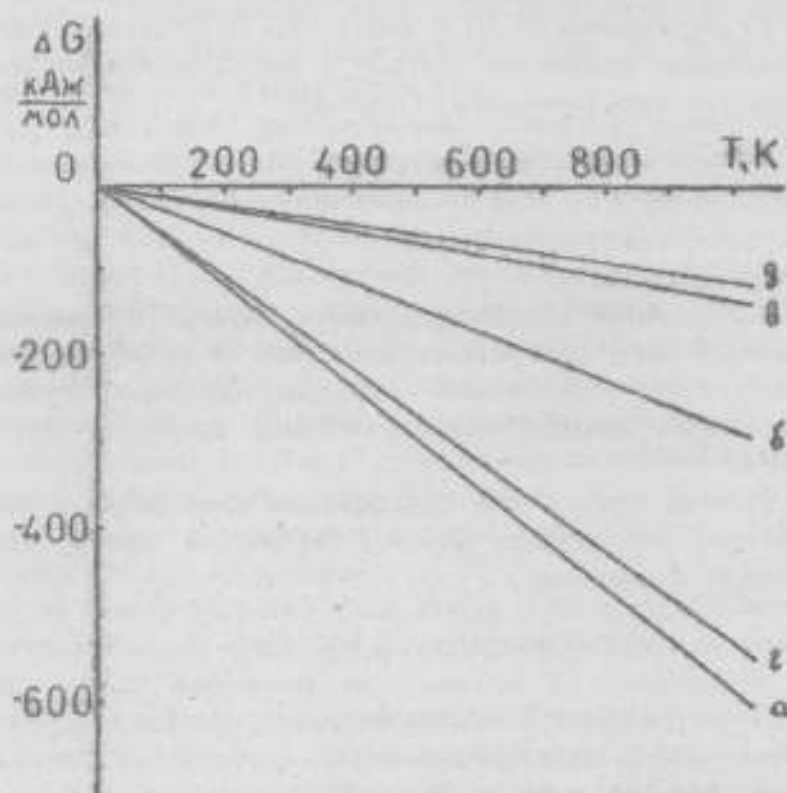


Рис. 1. Зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала реакций диссоциации соединения Th_3PbCl_3 .

Как видим, с теоретической точки зрения все варианты диссоциации Th_3PbJ_3 в расплаве ($> 640 \text{ K}$) возможны, поскольку рассчитанные значения ΔG отрицательные. В то же время не вызывает сомнений и тот факт, что наиболее предпочтительными являются варианты (а) и (г). Поэтому для выбора окончательного механизма диссоциации Th_3PbJ_3 целесообразно анализировать два последних варианта.

Прежде всего отметим, что все рассматриваемые в настоящей работе сложные халькогениды и галогениды характеризуются отклонением температурного максимума от стехиометрии, имеют конгруэнтный характер плавления, для которых в практике полупроводникового материаловедения в качестве метода выращивания монокристаллов применяется метод направленной кристаллизации расплава [4, 7]. Поэтому очень важно знать схему диссоциации соединения именно в расплаве. Учитывая, что сложные соединения могут диссоциировать не только на образующие их бинарные составляющие (вариант а), но и по многоступенчатой схеме (вариант г), необходимо сопоставлять помимо абсолютных значений величин ΔG и другие характеристики, в частности, температуры плавления исходных бинарных компонентов, образующихся промежуточных тройных фаз, форму кривизны ликвидуса первичной кристаллизации промежуточных фаз в соответствующих бинарных системах и др. Применяя такой подход к соединению Th_3PbJ_3 , можно высказать суждение о том, что оно диссоциирует в расплаве с отщеплением молекул устойчивых более высокотемпературных исходных иодидов таллия и свинца, поскольку их температуры плавления несколько выше таковой у Th_3PbJ_3 .

Приведенные в таблице 1 значения степени диссоциации сложных халькогенидов и галогенидов также рассчитаны в аналогичном предположении.

Таблица 1.

Параметры диссоциации соединений

Соединение	Степень полинома	$\sqrt{G^2}$	$-p^1_{\alpha}, 10^4$	α^1_{α}	K_d
Tl_3SbSe_6	6	1,78	1,89	0,21	$2,77 \cdot 10^{-2}$
Tl_3SbTe_6	6	1,56	1,72	0,38	$1,95 \cdot 10^{-1}$
Tl_3BiTe_6	7	2,82	1,69	0,24	$4,77 \cdot 10^{-2}$
$TlBiSe_2$	7	0,88	3,46	0,41	$3,77 \cdot 10^{-1}$
Tl_4TiSe_4	9	2,97	2,89	0,24	$5,05 \cdot 10^{-2}$
Tl_4TiTe_4	9	3,73	4,09	0,29	$5,50 \cdot 10^{-2}$
Tl_4SiS_4	6	1,0	1,77	0,37	$10,6 \cdot 10^{-2}$
Tl_4SiSe_4	6	0,9	0,26	0,71	$8,65 \cdot 10^{-1}$
Tl_4GeSe_4	8	2,2	0,43	0,14	$7,79 \cdot 10^{-1}$
Tl_3PbCl_3	7	2,33	1,98	0,41	$2,76 \cdot 10^{-1}$
Tl_3PbI_3	8	2,3	5,25	0,18	$9,47 \cdot 10^{-1}$

Примечание. $\sqrt{G^2}$ - среднеквадратичное отклонение при определении температур ликвидуса.

Вместе с тем, при выборе механизма диссоциации соединений в расплаве может возникнуть вопрос об устойчивости молекул более легкоплавкого (по сравнению с промежуточными фазами) исходного бинарного компонента, например, в системах $Tl_3Se(Te)-Bi_2(Sb)_2Se_3(Te_3)$, $Tl_3Se(Te)-TiSe_2(Te_2)$ для рассматриваемых фаз на основе сложных халькогенидов $Tl_3Bi(Sb)Se_6(Te_6)$ и $Tl_4TiSe_4(Te_4)$. В таких случаях вывод о термической стабильности более легкоплавких компонентов необходимо делать на основании сопоставления значений ΔG и кривизны ликвидуса в точке плавления соответствующих бинарных компонентов. Судя по кривизне ликвидуса в точке плавления $Tl_3Se(Te)$ [11] можно предположить, что их диссоциация незначительна. Это подтверждают и экспериментальные наблюдения в процессе роста монокристаллов сложных халькогенидов с их участием.

В заключение отметим, что по специальной программе на ЭВМ СМ-4, исходя из кривизны ликвидуса первичной кристаллизации веществ с определенной достоверностью можно прогнозировать отклонение от стехиометрического состава любой фазы на основе конгруэнтно плавящихся соединений.

ВЫВОДЫ

Сопоставление полученных ранее [4-7] и описанных в настоящей работе экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

- 1) Все рассмотренные тройные халькогениды и галогениды являются фазами переменного состава.
- 2) Для получения их монокристаллов с практически воспроизводимыми свойствами основополагающими факторами являются:
 - а) сведения о протяженности областей гомогенности фазы на основе рассматриваемого соединения;
 - б) соответствие или несоответствие температурного максимума на диаграмме состояния стехиометрическому составу соединения;

в) данные о параметрах диссоциации фазы на основе конгруэнтно плавящихся соединений;

г) выбор наиболее рационального состава исходной фазы и близких к оптимальным технологических режимов в процессе роста кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе.- М.: Наука, 1975.- С.271.
2. Шентунова З.И. Химическое соединение и химический индивид.- М.: Наука, 1972.- С.210.
3. Угай Я.А., Анохин В.З., Гончаров Е.Г., Пшестанчик В.Р. Непрерывность и дискретность в химии твердого тела.- Физико-химия гетерогенных систем (Сборник трудов).- Воронеж.: Изд-во Воронежского ун-та, 1984.- С.3-8.
4. Барчий И.Е., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. и др. Фазовые равновесия в системах и свойства образующихся соединений //Неорган.материалы.1980.- Т.24.- N11. С.1794-1795.
5. Барчий И.Е., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. Фазовые равновесия в системах //ЖНХ.- 1987.- Т.32.- N7.- С.1786-1788.
6. Переш Е.Ю. О роли диаграмм состояния в области существования соединений, образующихся в системах при получении их монокристаллов. - В сб.: II Всесоюз.конф. "Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников." Тез. докл. Черновцы, 1986.- С.155.
7. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Цигика В.В. и др. Области гомогенности, получение и анализ монокристаллов некоторых соединений систем, где X - //Неорган. материалы. 1985.- Т.21.- N16.- С.774-778.
8. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ.- 3-е доп. изд. Л.: ОНТИ, 1936.- С.194.
9. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия.- М.: Металлургия, 1981.- С.335.
10. Павлова Л.М., Глазов В.М. Методы расчета радиуса кривизны ликвидуса в точке плавления конгруэнтно плавящихся соединений на основе данных термического анализа //ЖФХ. 1984.- Т.28.- N3.- С.547-553.
11. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах.- М.: Наука, 1984.- С.175.

SUMMARY

"On some valuable composition compounds and dissociation on melting of some complex halogenides and chalcogenides of thallium (I)" by E.Yu.Peresh, I.Ye.Barchi On the example of 11 congruently melting complex halogenides and chalcogenides of thallium (I) the possibility of studying homogeneous regions is shown, and the deviations from stoichiometric points and their degrees of dissociation in the melt for choosing the technological conditions of getting single crystals with practically reproductive properties. The method of experimental value parameters dissociation, the ways of choosing the possible variants of dissociation in melting of given compounds are described in this paper.