

Академия наук СССР  
ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

Галина Николаевна ДАНИЛЕНКО

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
ТИПА  $A^{II} B^V$  ( $A=Zn, Cd, B=P, As, Sb$ )**

(02.00.01 — неорганическая химия)

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1979

Работа выполнена в Новомосковском филиале Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор М. Х. Карапетьянц.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **В. М. Глазов**, кандидат химических наук **Г. А. Шарпага**.

Ведущее предприятие: Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР.

Защита состоится 22 ноября 1979 г. на заседании Специализированного совета К 002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 3 октября 1979 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета,  
кандидат химических наук



В. П. ДАНИЛОВ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова

---

На правах рукописи

Даниленко Галина Николаевна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА  $A^{\text{II}} B^{\text{VI}}$   
(  $A = Zn, Cd$  ;  $B = P, As, Sb$  )

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Москва - 1979



## Общая характеристика работ

Настоящая работа посвящена изучению термодинамических свойств полупроводниковых соединений типа  $A_n^{\text{II}} B_m^{\text{VI}}$  ( $A = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $B = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ;  $n : m = 1:1, 1:2, 1:4, 3:2$ ) методом низкотемпературной калориметрии.

Актуальность проблемы. Для обеспечения научно-технического прогресса исследование и практическое освоение полупроводниковых веществ представляет задачу первостепенной важности.

Бинарные соединения типа  $A_n^{\text{II}} B_m^{\text{VI}}$  нашли применение в полупроводниковой и квантовой электронике. Для внедрения их в технику необходимы физико-химические исследования, среди которых особое место принадлежит изучению термодинамических свойств. Последние играют важную роль при рассмотрении вопросов строения веществ и химической связи в них.

В этом отношении большими возможностями обладает метод низкотемпературной калориметрии. Полупроводники типа  $A_n^{\text{II}} B_m^{\text{VI}}$  до настоящего времени данным методом не исследовались.

Цель работы. Целью настоящей работы является изучение термодинамических свойств соединений типа  $A_n^{\text{II}} B_m^{\text{VI}}$ . Для этого были поставлены следующие основные задачи:

- 1) экспериментальное определение температурной зависимости теплоемкости кристаллов  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (10 - 300 K),  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ,  $\text{ZnAs}_2$ ,  $\text{CdAs}_2$ ,  $\beta\text{-ZnP}_2$ ,  $\text{CdP}_2$ ,  $\text{CdP}_4$ ,  $\text{ZnSb}$ ,  $\text{CdSb}$  (55 - 300 K) и вычисление их характеристических функций;
- 2) теоретическое исследование низкотемпературной теплоемкости для получения дополнительной информации о характере химической связи в кристаллах;
- 3) обобщение и систематизация экспериментальных данных на основе применения методов сравнительного расчета физико-химических свойств.

Научная новизна. Впервые измерена низкотемпературная теплоемкость одиннадцати полупроводниковых соединений классов  $A_3^{\text{II}} B_2^{\text{VI}}$ ,  $A^{\text{II}} B_2^{\text{VI}}$ ,  $A^{\text{II}} B_4^{\text{VI}}$ ,  $A^{\text{II}} B^{\text{VI}}$  с помощью вакуумной калориметрической установки типа КУ-300 с автоматическим поддержанием ус-



ловий теплообмена, близких к адиабатическим; рассчитаны температурные изменения энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и их значения при стандартных условиях.

Определены величины эффективной характеристической температуры Дебая, модулей Юнга, сдвига, коэффициента изотермической сжимаемости и параметра Грюнайзена для изучаемых соединений.

Оценена применимость моделей П.Дебая и В.В.Тарасова, используемых в динамике кристаллической решетки, к рассматриваемому типу веществ и определен качественно характер химической связи в них.

Установлена взаимосвязь между различными физико-химическими свойствами, на основании которой прогнозированы значения изобарной теплоемкости при температуре 298 К р. да неизученных соединений.

Практическая ценность. Полученные в работе значения термодинамических характеристик полупроводников типа  $A^{II}B^{VI}$  необходимы для технологических расчетов оптимальных условий синтеза и выращивания кристаллов.

Установление закономерностей изменения физико-химических свойств в рядах изучаемых веществ, а также других сходных соединений по группам и периодам периодической системы Д.И.Менделеева поможет в решении коренной проблемы современного материаловедения — создания новых материалов с необходимыми характеристиками.

Результаты исследований переданы в виде отчета во Всесоюзный научно-исследовательский центр Государственной службы стандартных справочных данных (ВНИИ ГСССД) для внедрения их в народное хозяйство.

Данные по теплоемкости, энтропии, энтальпии и энергии Гиббса изученных соединений приняты для использования в справочнике "Термические константы веществ" (Изд. АН СССР).

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались на I Всесоюзном семинаре по методам получения, свойствам и областям применения фосфидов (Киев, 1975 г.), на III Всесоюзном координационном совещании по полупроводниковым соединениям  $A^{II}B^{VI}$



(Душанбе, 1976 г.), на V Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Москва, 1976 г.), на УП Всесоюзной конференции по калориметрии (Москва, 1977 г.), на научно-технической конференции Новомосковского филиала МХТИ им. Д.И.Менделеева (1978 г.), на IV Всесоюзном координационном совещании по полупроводниковым соединениям А<sup>II</sup> В<sup>V</sup> (Ужгород, 1978г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 179 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав и заключения; она содержит 41 таблицу и 55 рисунков. Список цитируемой литературы включает 323 наименования.

#### Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы работы, сформулированы ее цель и задачи.

В первой главе изложены квантовые теории теплоемкости твердых тел и проведен анализ их применимости в связи со структурой и природой химической связи в веществах. Показано, что изучение низкотемпературной теплоемкости позволяет исследовать динамику тепловых колебаний в кристаллах, несмотря на то, что существующие теории не отражают всех деталей фононного спектра.

Широкое применение получила теория П.Дебая, послужившая базой для создания других теорий. Характеристическая температура Дебая, отражая характер межатомных сил, представляет важную характеристику вещества. Даже если теплоемкость кристаллов не описывается этой теорией, обсуждение результатов ведется в соответствии с приближением П.Дебая.

Более подробно рассмотрена теория теплоемкости гетеродинамических структур В.В.Тарасова /1/, получившая многочисленные экспериментальные и независимые теоретические подтверждения. Рассмотрено также ее обобщение в теории фононных цепей. Оказалось, что законы колебаний цепей имеют фундаментальное значение не только в цепных структурах, как таковых, но и в трехмерных структурах, если они построены на основе направленных, ковалентных связей.



Во второй главе сделан обзор современного состояния вопроса по изучению физико-химических свойств полупроводниковых соединений типа  $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$  ( $A = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $B = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). Несмотря на большое число работ, посвященных этому вопросу, систематические комплексные исследования рассматриваемых соединений в литературе отсутствуют. Поэтому нет полного совпадения результатов в разных работах по ряду кристаллохимических и физико-химических характеристик.

Сведения о химической связи в изучаемых полупроводниках, имеющиеся в литературе, являются в основном качественными. Они свидетельствуют о ее сложном ионно-металло-ковалентном характере. Однако, вопрос о пропорциях, в которых выступают эти связи в конкретном полупроводнике и которые определяют его свойства, не является решенным.

Термодинамические свойства их практически не изучены /2/.

На основе проведенного анализа литературных данных были сформулированы задачи настоящей диссертации.

Третья глава посвящена описанию экспериментальной техники и методики измерений низкотемпературной теплоемкости. Эксперимент в интервале 55 - 300 К выполнен на вакуумной адиабатической установке типа КУ-300, относящейся к числу классических прецизионных калориметров /3/.

В качестве датчиков разности температур служили дифференциальные термомпары медь - константан; в качестве предусилителей - фотокомпенсационные микровольтмикроамперметры Ф 116/1, сигнал с которых подавался на пропорционально-интегральные регуляторы марки КПИ-Т2. Разность температур между ампулой и следящим экраном, следящим экраном и экраном-кольцом не превышала в области 55 - 300 К  $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$  К. Температура ампулы с исследуемым образцом измерялась платиновым термометром сопротивления ТСПН-2А.

Эксперимент в интервале температур 10 - 100 К выполнен на вакуумной адиабатической установке конструкции ФТИНТА, которая принципиально не отличалась от описанной. Однако, она характеризовалась некоторыми особенностями. Адиабатические условия обеспечивались двумя экранами, следящим и термостатирующим.



щим. Датчиками разности температур служили платиновые термометры сопротивления. Поддержание адиабатического режима осуществлялось по схеме: датчик температур - регулятор ВРТ-2 - усилитель мощности постоянного тока - нагреватель. Температуру образца измеряли платиновым термометром ТСПН-1.

Для проверки методики измерений  $C_p$  были проведены контрольные опыты по определению теплоемкости образцового вещества ( $\alpha - Al_2O_3$ ). Расхождение полученных значений с данными NBS США в области температур 55-300 К не превышало 0,3%.

Относительная погрешность измерения теплоемкости в интервалах температур 10 - 20 К, 20 - 40 К и 40 - 300 К составляла соответственно не более 2,7%, 0,7%, 0,3%.

Исследуемые образцы были получены непосредственным синтезом из простых веществ, взятых в стехиометрических количествах. В качестве исходных материалов применяли  $Cd$  - 000,  $Zn$  - 000,  $Sb$  марки "Экстра",  $P$  и  $As$  класса В5. Соединения идентифицировали путем химического, дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов.\*)

В четвертой главе приложены результаты измерений теплоемкости  $C_p$  соединений  $Zn_3P_2$  (10 - 300 К),  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$ ,  $Cd_3As_2$ ,  $\beta-ZnP_2$ ,  $CdP_2$ ,  $ZnAs_2$ ,  $CdAs_2$ ,  $CdP_4$ ,  $ZnSb$ ,  $CdSb$  (55 - 300 К).

В изученной области температур не было обнаружено каких-либо аномалий теплоемкости и фазовых переходов.

Методом численного интегрирования сглаженных значений  $C_p/T$  и  $C_p$  были определены значения энтропии  $S_T^\circ$ , энтальпии  $H_T^\circ - H_0^\circ$  и приведенной энергии Гиббса  $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$  для  $Zn_3P_2$  и  $Cd_3As_2$ , а также  $S_T - S_{55}$ ,  $H_T - H_{55}$ ,  $-(G_T - H_{55})/T$  для  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$ ,  $\beta-ZnP_2$ ,  $CdP_2$ ,  $CdP_4$ ,  $ZnAs_2$ ,  $CdAs_2$ ,  $ZnSb$ ,  $CdSb$ . Для оценки стандартных величин характеристических функций при измерениях  $C_p$  от "азотных" температур зависимость  $C_p = f(T)$  экстраполировали к 0 К с помощью линейного соотношения

\*) Синтез и анализ образцов выполнены в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР



$$T_N \cong A_4 T_M + B_4 \quad (1)$$

Оно отвечает инверсии четвертого метода сравнительного расчета /4/, в котором сопоставляются температуры  $T_N$  и  $T_M$  двух сходных веществ ( $M$  и  $N$ ) при одинаковых значениях их атомной теплоемкости. Линейная коррелируемость данных величин с надежностью 99,9% была подтверждена их математической обработкой по методу наименьших квадратов. По уравнению (1) и экспериментальным значениям  $C_p = f(T)$  стандартных веществ ( $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3As_2$ ,  $InP$ ,  $InSb$ ,  $GaSb$ ,  $InSe$ ,  $InS$ ) были рассчитаны теплоемкости  $Cd_3P_2$ ,  $CdP_4$ ,  $\beta$ - $ZnP_2$ ,  $CdP_2$ ,  $Zn_3As_2$ ,  $ZnAs_2$ ,  $CdAs_2$ ,  $ZnSb$  и  $CdSb$  при  $T < 55$  К. Погрешность термодинамических функций в интервалах 0 - 55 К, 55 - 300 К и 0 - 300 К не превышала соответственно 6%, 0,3% и 3%.

Проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с известными в литературе.

Теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$  при 298 К вычисляли по формуле

$$C_v = C_p - 9\alpha^2 VT / \chi_T \quad (2)$$

в соответствии с литературными данными коэффициента линейного расширения  $\alpha$  и мольного объема  $V$ . Коэффициенты изотермической сжимаемости  $\chi_T$  веществ рассчитывали по уравнениям

$$\chi_s = [\rho(v_e^2 - 4/3 v_z^2)]^{-4} \quad (3)$$

$$\chi_T = \chi_s + 9\alpha^2 VT / C_p, \quad \text{и} \quad (4)$$

где  $v_e$  и  $v_z$  - измеренные значения скоростей распространения продольной и поперечной ультразвуковых волн в кристаллах, а  $\rho$  - плотность, известная из литературы.

Скорость звука при комнатной температуре определялась импульсным методом с погрешностью для  $v_e$  - 2%, для  $v_z$  - 10% (вследствие сильного затухания ультразвука в образцах). Значе-

ния скоростей  $v_e$  и  $v_t$  для  $Cd_3As_2$  согласовались с результатами работы /5/ в пределах точности эксперимента.

Экстраполицию  $C_v$  к более низким температурам проводили по приближенному соотношению

$$C_v = C_p - B C_p^2 T, \quad (5)$$

где  $B$  - коэффициент, вычисленный по разности  $C_p - C_v$  при 298 К. Значение  $C_v$   $\chi_{nsb}$  находили по формуле Нернста-Линдмана.

Для сравнения ангармонических свойств соединений цинка и кадмия с фосфором и мышьяком вычисляли величину параметров Грюнайзена

$$\gamma_G = 3 \alpha V / C_v \chi_T. \quad (6)$$

Установлено, что ангармонизм в полупроводниках  $A_3B_2$  больше, чем в  $A^{II}B_2^{IV}$ . Значения термодинамических функций исследуемых соединений при стандартных условиях и параметры Грюнайзена приведены в табл. I.

Таблица I  
Стандартные значения термодинамических функций и параметры Грюнайзена соединений типа  $A_nB_m$

Вещество	$(C_p)_{298}$	$(C_v)_{298}$	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$	$-(G^{\circ} - H_0^{\circ})/298$	$\gamma_G$
	$\frac{\text{КАЛ}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{КАЛ}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{КАЛ}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\text{КАЛ}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{КАЛ}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	
$Zn_3P_2$	28,46	28,21	5759	40,78	21,46	1,1
$Cd_3P_2$	29,02	28,78	6304	52,93	31,79	0,8
$Zn_3As_2$	29,78	29,50	6457	49,81	28,10	1,1
$Cd_3As_2$	29,95	29,61	6880	54,74	31,67	0,9
$A-ZnP_2$	15,67	15,53	2848	18,82	9,268	0,4
$CdP_2$	16,30	16,25	3053	20,67	10,43	0,7
$ZnAs_2$	17,32	17,30	3533	24,79	12,94	0,1
$CdAs_2$	17,83	17,76	3843	29,03	16,14	0,6
$CdP_4$	26,17	-	4833	32,07	15,86	-
$ZnSb$	12,52	-	2757	21,35	12,11	-
$CdSb$	12,27	12,18	2868	23,79	14,18	0,75 /6/



Пятая глава посвящена теоретическому анализу температурной зависимости теплоемкости полупроводников типа  $A^{II}B^V$  и поискам закономерностей в изменении их физико-химических свойств.

Показано, что аналитическую интерпретацию низкотемпературной теплоемкости изучаемых соединений целесообразно провести с использованием приближения П. Дебая и теории теплоемкости гетеродинамических структур.

На рис. 1, 2 даны зависимости эффективной характеристической температуры Дебая  $\theta_D^{эф}$  от температуры  $T$  для ряда названных ранее веществ. Они обнаруживают сходство с аналогичными зависимостями для большинства алмазоподобных структур типа  $A^{III}B^V$  и свидетельствуют, что модель упругого континуума не пригодна для удовлетворительной аппроксимации фононного спектра этих кристаллов. При достижении максимального значения  $\theta_D^{эф}$  в веществах возбуждаются высокочастотные фононы, соответствующие упругим межатомным силам взаимодействия. При катионном замещении на более тяжелый элемент в соединениях-аналогах типа  $A_3^{II}B_2^V$ ,  $A^{II}B_2^V$ , и  $A^{II}B^V$  максимальная величина  $\theta_D^{эф}$  уменьшается, что свидетельствует об уменьшении прочности межатомных связей. Этот вывод согласуется с уменьшением температуры плавления, энтальпии образования, упругих модулей Юнга  $E$  и сдвига  $G$ .

Расчеты  $E$  и  $G$  были выполнены по уравнениям

$$G = v_t^2 \cdot \rho, \quad (6)$$

$$E = \frac{G(3\rho v_e^2 - 4G)}{v_e^2 \cdot \rho - G}. \quad (7)$$

Найденные значения  $v_e$ ,  $v_t$ ,  $E$ ,  $G$ ,  $\alpha_T$  и  $(\theta_D^{эф})_{max}$  приведены в табл. 2

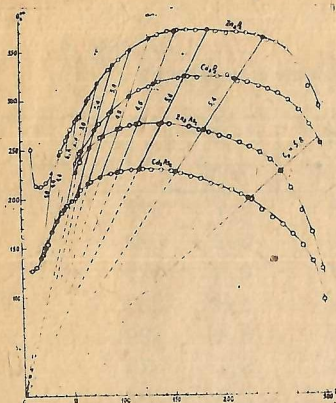


Рис. 1. Зависимость эффективной характеристической температуры Дебая  $\theta_D^{eff}$  (К) для  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ;  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  от температуры  $T$  (К)

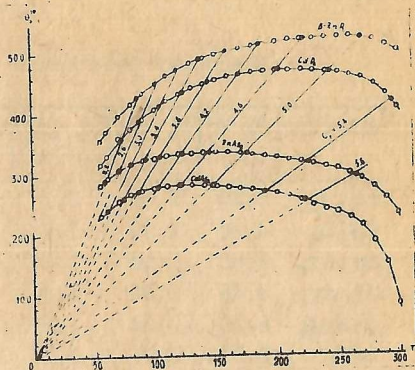


Рис. 2. Зависимость эффективной характеристической температуры Дебая  $\theta_D^{eff}$  (К) для  $\beta-Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  от температуры  $T$  (К)

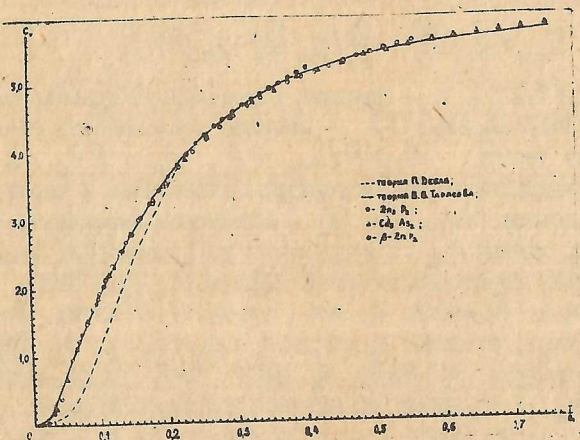


Рис. 3. Экспериментальные и вычисленные значения теплоемкости (кал/г-атом·К)  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3As_2$  и  $\beta-Zn_3P_2$



Таблица 2  
Некоторые физические свойства соединений  $A_n B_m$

Вещество	$v_2 \cdot 10^3$ , м/с	$v_4 \cdot 10^3$ , м/с	$\alpha \rho_T \cdot 10^{-11}$ , м <sup>2</sup> /Н	$E \cdot 10^{10}$ , Н/м <sup>2</sup>	$G \cdot 10^{10}$ , Н/м <sup>2</sup>	$(\theta_D^{эф})_{max}$
$Zn_3 P_2$	5,29	2,00	1,1	9,8	3,7	372
$Cd_3 P_2$	4,20	2,30	1,7	8,1	3,1	322
$Zn_3 As_2$	4,08	1,98	1,6	5,4	2,0	275
$Cd_3 As_2$	3,45	2,00	2,4	4,9	1,8	229
$\beta-Zn P_2$	6,10	3,24	1,2	9,5	3,6	530
$Cd P_2$	5,36	2,71	1,3	8,2	3,1	475
$Zn As_2$	4,11	3,35	10,6	5,6	5,5	339
$Cd As_2$	3,48	1,57	2,4	3,3	1,2	284
$Zn Sb$	4,22	2,65	1,9	10,5	4,5	236
$Cd Sb$	-	-	2,8	5,9/7/	2,4/7/	199

Для вычисления теплоемкости на основе теории фононных цепей использовали двухпараметровую функцию

$$C_{1,3} = D_1 \left( \frac{\theta_1}{T} \right) + \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[ D_1 \left( \frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left( \frac{\theta_3}{T} \right) \right], \quad (8)$$

где  $D_1(\theta_1/T)$  - функция теплоемкости одномерного континуума (цепи);  $D_3(\theta_3/T)$  - функция теплоемкости трехмерного континуума Дебая;  $\theta_1 = \hbar \nu_{max} / k$ ,  $\theta_3 = \hbar \nu_1 / k$  - характеристические температуры, связанные с частотами фонового спектра  $\nu_{max}$  и  $\nu_1$ . Наилучшее совпадение экспериментальных данных  $C_v$  с найденными по формуле (8) получено при значениях характеристических параметров  $\theta_1 = 500K$ ,  $\theta_3 = 100K$  ( $Zn_3 P_2$ );  $\theta_1 = 404K$ ,  $\theta_3 = 0K$  ( $Cd_3 P_2$ );  $\theta_1 = 372K$ ,  $\theta_3 = 37,2K$  ( $Zn_3 As_2$ );  $\theta_1 = 306K$ ,  $\theta_3 = 61,2K$  ( $Cd_3 As_2$ );  $\theta_1 = 739K$ ,  $\theta_3 = 147,8K$  ( $\beta-Zn P_2$ );  $\theta_1 = 644K$ ,  $\theta_3 = 0K$  ( $Cd P_2$ );  $\theta_1 = 479K$ ,  $\theta_3 = 143,7K$  ( $Zn As_2$ );  $\theta_1 = 386K$ ,  $\theta_3 = 35,6K$  ( $Cd As_2$ );  $\theta_1 = 718K$ ,  $\theta_3 = 0K$  ( $Cd P_2$ );  $\theta_1 = 316K$ ,  $\theta_3 = 126,4K$  ( $Zn Sb$ );  $\theta_1 = 266K$ ,  $\theta_3 = 106,4K$  ( $Cd Sb$ ). В качестве иллюстрации на рис. 3 представлено сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений теплоемкости для  $Zn_3 P_2$ ,  $Cd_3 As_2$  и  $\beta-Zn P_2$ . Совпадение результатов в изученном интервале температур вполне удовлетво-



рительное. Пунктиром показан ход функции  $C_v$  по Дебаю.

Квазицепочечная модель для описания низкотемпературной теплоемкости предполагает существование в изучаемых кристаллах ковалентно связанного каркаса, упругость которого определяется параметром  $\theta_1$ . Условие  $\theta_3/\theta_1 \neq 0$  свидетельствует о существовании определенной доли ненаправленных связей в кристаллической решетке.

Сделанное заключение подтверждено анализом известных кристаллохимических и физико-химических свойств соединений типа  $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$ . Показано, что цепочечный гетеродинамизм фононного спектра обусловлен направленным распространением фононных волн вдоль цепочек ковалентно связанных атомов в рассматриваемых структурах.

Значения максимальной характеристической частоты и соответствующей длины волны ( $\lambda_{\text{кал}}$ ), рассчитанные по параметру  $\theta_1$ , для  $CdP_2$  и  $CdAs_2$  согласовались с литературными данными длины электромагнитной волны ( $\lambda_{\text{онт}}$ ), найденной по максимуму в инфракрасном спектре поглощения этих кристаллов. Для вычисления  $\lambda_{\text{кал}}$  величину  $\theta_1^{\text{экв}}$  переводили в  $\theta_1^{\text{disp}}$ , используя эквипотенциальное соотношение

$$\theta_1^{\text{экв}} / \theta_1^{\text{disp}} = 4/\pi. \quad (9)$$

Проведенные исследования показали, что в соединениях - аналогах классов  $A_3B_2^{\text{IV}}$ ,  $A^{\text{II}}B_2^{\text{IV}}$  и  $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$ , сгруппированных на основе постоянства "катинообразователя", параметр  $\theta_1$  уменьшается с ростом порядкового номера элемента V группы, демонстрируя ослабление валентной связи. Соответственно уменьшаются температура плавления, упругие модули, увеличивается изотермическая сжимаемость, а стандартная энтальпия образования становится менее отрицательной. При этом проявляется тенденция к возрастанию отношения  $\theta_3/\theta_1$ , согласующаяся с увеличением реднего квантового числа валентных оболочек атомов соединения и с уменьшением ширины запрещенной зоны. Исключение составляет кристалл  $Zn_3P_2$ , в котором доля ненаправленного взаимодействия в кристаллической решетке несколько выше, чем в  $Zn_3As_2$ . Этот факт обусловлен, по-видимому, относительно большей степенью ионности связи в первом соединении, о чем свидетельствуют также



данные изучения рентгеновских спектров /8/.

В результате применения методов сравнительного расчета физико-химических свойств, установлена взаимосвязь между изобарными теплоемкостями  $(C_p)_{298}$  изучаемых полупроводников и других сходных соединений по периодам и группам периодической системы Д.И. Менделеева типа  $A^{III}B^{IV}$ ,  $A^{II}B^{VI}$ , а также антимонидов металлов четвертого и пятого периодов, свидетельствующая о существовании общих закономерностей изменений  $(C_p)_{298}$  в рядах аналогов. На основе найденных корреляций определены наиболее вероятные значения  $(C_p)_{298}$  (кал/моль·К) ряда соединений с погрешностью не более 1,5% при надежности  $P = 0,05$ :  $TlM$  ( $8,58 \pm 0,12$ ),  $ZnPa$  ( $25,96 \pm 0,34$ );  $Cd_2N_2$  ( $26,31 \pm 0,35$ );  $MoSB$  ( $7,64 \pm 0,26$ ) и  $ZnSe$  ( $11,64 \pm 0,22$ ).

Линейной зависимостью описана взаимосвязь для однотипных веществ между изобарной теплоемкостью и стандартной энтропией, позволившая оценить  $(C_p)_{298}$  (кал/моль·К) двух неизученных соединений:  $AlP$  ( $8,62 \pm 0,61$ ) и  $AlAs$  ( $10,27 \pm 0,72$ ); изобарной теплоемкостью и величиной  $\sqrt[3]{V_A}$ , ответственной за размер элементарной ячейки (здесь  $V_A$  — объем элементарной ячейки, приходящийся на одну формульную единицу); средней скоростью распространения звука в кристалле и его микротвердостью; изобарными теплоемкостями при 200 К и 100 К; температурами сходных веществ при равных значениях их атомной теплоемкости. Уравнением прямой выражена связь температурных зависимостей энтальпии  $H_T^\circ - H_0^\circ$  и ширины запрещенной зоны  $\Delta E$ , а также теплоемкости  $C_p$  и коэффициента теплопроводности  $\kappa$ .

Подобие термодинамических свойств изучаемых соединений подтверждено закономерностью в ходе зависимости  $\theta_D^{3\varphi}$  от  $T$ . Линии  $C_p = const$  на графиках  $\theta_D^{3\varphi} = f(T)$  (см. рис. 1, 2) образуют систему прямых, сходящихся приблизительно в одной точке. Найденная аналогия свидетельствует о том, что, несмотря на различие в типах кристаллической структуры, факторами, определяющими динамику тепловых колебаний, являются, по-видимому, способы связи атомов и характер их координации в структурах.

Применением методов сравнительного расчета, наряду с проверкой внутренней согласованности значений свойств в рядах сое-



динений-аналогов, показано существование общих закономерностей изменения физико-химических характеристик, соответствующих изменению характера и сил химической связи при изменении положения компонентов в периодической системе Д.И. Менделеева.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально изучена низкотемпературная теплоемкость полупроводниковых соединений типа  $A_n^{\text{II}} B_m^{\text{IV}}$  ( $A = \text{Zn, Cd}$ ;  $B = \text{P, As, Sb}$ );  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (10 + 300 K),  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\beta\text{-ZnP}_2$ ,  $\text{CdP}_2$ ,  $\text{CdP}_4$ ,  $\text{ZnAs}_2$ ,  $\text{CdAs}_2$ ,  $\text{ZnSb}$  и  $\text{CdSb}$  (55 - 300 K).

2. Вычислены температурные изменения термодинамических функций энтропии, энтальпии и энергии Гиббса, а также их значения при стандартных условиях для указанных выше соединений.

3. На основе измеренных значений скоростей распространения продольной и поперечной ультразвуковых волн определена теплоемкость  $C_v$  кристаллов  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\beta\text{-ZnP}_2$ ,  $\text{CdP}_2$ ,  $\text{CdAs}_2$ ,  $\text{ZnAs}_2$ ,  $\text{ZnSb}$  и  $\text{CdSb}$ .

Рассчитаны модули Юнга, сдвига, коэффициенты изотермической сжимаемости и параметры Грюнайзена. Установлено, что при катионном замещении на более тяжелый элемент в соединениях классов  $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{P}_2$ ,  $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{As}_2$ ,  $\text{Me}^{\text{II}}\text{P}_2$ ,  $\text{Me}^{\text{II}}\text{As}_2$  значения упругих модулей уменьшаются; ангармонизм в кристаллах типа  $A_3B_2^{\text{IV}}$  больше, чем в  $A^{\text{II}}B_2^{\text{IV}}$ .

4. Найдены значения эффективной характеристической температуры Дебая и произведена оценка межатомного взаимодействия в изучаемых соединениях.

5. Теоретически исследован температурный ход теплоемкости и сделано заключение о квазицепочечной динамике кристаллической решетки полупроводников типа  $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$ .

6. Оценен качественно характер химической связи в изучаемых соединениях на основании параметров  $\theta_1$  и  $\theta_3$  теории фононных цепей, согласующихся с известными данными ИК-спектров в далекой инфракрасной области.

Показано, что упругость ковалентной составляющей химической связи атомов в каркасе уменьшается при переходе от фосфидов к антимионидам кадмия и цинка, а также проявляется тенденция к



увеличению отношения  $\theta_3 / \theta_1$ , отражающая рост ненаправленной составляющей связи.

7. Установлены линейные взаимосвязи между изобарными теплоемкостями в однотипных рядах изучаемых полупроводников, изобарной теплоемкостью и энтропией, размером элементарной ячейки (приходящимся на одну формульную единицу), а также температурными зависимостями теплоемкости и коэффициента теплопроводности, энтальпии и ширины запрещенной зоны.

Аналогичные зависимости найдены и в других рядах родственных соединений типа  $A^I B^{II}$ ,  $A^{II} B^{III}$ ,  $A^{III} B^{IV}$ ,  $A^{IV} B^{V}$ ,  $A^V B^{VI}$ .

8. Прогнозированы термодинамические свойства неизученных соединений  $InN$ ,  $AlP$ ,  $AlAs$ ,  $ZnP_4$ ,  $Cd_3N_2$ ,  $MoSB$ .

9. На основе полученного экспериментального материала и известного в литературе показана продуктивность применения методов сравнительного расчета для обобщения и систематизации данных по физико-химическим свойствам веществ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, А.Ф.Демиденко, М.Х.Карапетьянц. Низкотемпературная теплоемкость некоторых соединений типа  $Me^X X^Y$ . III Всесоюзное координационное совещание по полупроводниковым соединениям А В. Программа и тезисы докладов. Душанбе, "Дониш", 1976. с.27-28.
2. Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, А.Ф.Демиденко, В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, С.Ф.Маренкин, М.Х.Карапетьянц. Термодинамические свойства соединений  $A^X B^Y$ . У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. Москва, "Наука", 1976, с.50.
3. Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, В.Б.Лазарев, С.Ф.Маренкин, В.Я.Шевченко. Термодинамические свойства некоторых соединений типа  $Me^X X^Y$ . Седьмая Всесоюзная конференция по калориметрии. Расширенные тезисы докладов. Черноголовка, 1977, с. 390-393.
4. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, А.Ф.Демиденко, С.Ф.Маренкин, С.Е.Козлов. Термодинамические свойства фосфидов кадмия и цинка. В кн.: Получение, свойства и применение фосфидов. Клев, "Наукова думка", 1977, с.29-32.



5. А.Ф.Демиденко, Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, С.Ф.Маренкин, С.Е.Козлов. Теплоемкость и термодинамические свойства соединений  $A_3^X B_2^Y$ . Изв. АН СССР Неорг. материалы, 1977, 13, № 2, с.214-216.
6. Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, М.Х.Карапетьянц, В.Б.Лазарев, С.Ф.Маренкин, В.Я.Шевченко. Термодинамические функции диарсенидов кадмия и цинка. Изв. АН СССР Неорг. материалы, 1977, 13, № 10, с.1736-1738.
7. Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, М.Х.Карапетьянц, Г.Г.Магомедгажиев. Некоторые физические свойства дифосфидов кадмия и цинка. М., 1977, 12 с., библиограф. 21 назв. Деп. в ВИНТИ от 5.10.77, № 3919-77.
8. Г.Н.Даниленко, М.Х.Карапетьянц. О взаимосвязи между теплофизическими свойствами соединений типа  $A_n^X B_m^Y$  ( $A = Zn, Cd; B = P, As, Sb$ ). М., 1977, 13 с., библиограф. 33 назв. Деп. в ВИНТИ от 14.12.77, № 4479-77.
9. Г.Н.Даниленко, В.Я.Шевченко, С.Ф.Маренкин, М.Х.Карапетьянц. Исследование термодинамических свойств  $CdSb$  и  $ZnSb$ . Изв. АН СССР Неорг. материалы, 1978, 14, с. 627-630.
10. Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко. Некоторые закономерности в изменении физико-химических свойств полупроводников  $A^X B^Y$ . IV Всесоюзное координационное совещание по полупроводниковым соединениям  $A^X B^Y$  (программа и тезисы докладов). Москва, 1978, с.16.
11. Г.Н.Даниленко, В.Е.Даниленко, В.Я.Шевченко, С.Ф.Маренкин. Определение термодинамических функций тетрафосфида кадмия при низких температурах. Изв. АН СССР Неорг. материалы, 1978, 14, № 11, с. 1973-1975.

#### Цитируемая литература

1. В.В.Тарасов. Проблемы физики стекла. М., Стройиздат, 1979, 255 с.
2. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, Я.Х.Гринберг, В.В.Соболев. Полупроводниковые соединения группы  $A^X B^Y$ . М., "Наука", 1978, 256 с.
3. С.И.Скуратов, В.П.Колесов, А.Ф.Воробьев. Термохимия, ч.П. Изд-во Московского университета, 1964, 302 с.



4. М.Х.Керапетьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., "Наука", 1965, 404 с.
5. J. Rosenman. *Solid state Comm.*, 1965, 3, 405-410.
6. В.Н.Белазик, В.П.Михальченко, И.М.Раренко, Б.М.Шарлай. ФТТ, 1976, 18, 2843-2846.
7. В.П.Михальченко, Б.М.Шарлай. УФЖ, 1972, 16, 1095-1099.
8. Э.П.Домашевская, Я.А.Угай, О.Я.Гуков. В кн.: Химическая связь в кристаллах. Минск, "Наука и техника", 1969, 155-160.