

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И СВИНЦА

Яшина Л.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,
кафедра неорганической химии*

Реакционная способность полупроводниковых веществ класса A^4B^6 исследована для процессов их взаимодействия между собой, а также для реакций с кислородом и сероводородом.

Данные соединения взаимодействуют с образованием твердых растворов. Реакционная способность с термодинамической точки зрения охарактеризована при помощи избыточной функции Гиббса твердого раствора ($\Delta G^{изб}$), а с кинетической – при помощи коэффициентов взаимной диффузии (D_{ij}). Области существования твердого раствора и величины $\Delta G^{изб}$ найдены в результате оптимизации фазовых диаграмм. На основании данных для квазибинарных систем с учетом тройных взаимодействий построены диаграммы всех квазитройных систем данного ряда. Выявлены закономерности в изменении избыточной энергии Гиббса твердых фаз в зависимости от характера химической связи, выраженного в координатах Блоха-Симонса. При помощи параметров взаимодействия промоделирована локальная структура твердых растворов, оценена склонность к упорядочению атомов в анионной и катионной подрешетке соответственно. Результаты подтверждаются данными ab initio квантово-химического моделирования. Экспериментально определены коэффициенты диффузии и выявлено влияние термодинамических свойств систем на взаимную диффузию в квазибинарных системах, а также диффузионный путь в квазитройной системы (Ge,Sn,Pb)Te.

Реакционная способность исследуемых соединений при взаимодействии с газами (кислородом, сероводородом) оценивалась при помощи величины экспозиции при которой происходит заметная хемосорбция газа, а также скорости роста слоя продукта. Методами РФЭС СИ, ДМЭ, АСМ, СТМ исследована структура и энергетические особенности атомарно-чистых и покрытых адсорбатом поверхностей. Исследованы механизмы взаимодействия халькогенидов свинца, олова и германия с кислородом и сероводородом. Проведено квантово-химическое моделирование (ТФП, V3LYP), причем результаты расчета и эксперимента количественно согласуются. Найдено, что при взаимодействии с кислородом реакционная способность возрастает в ряду $PbS < PbSe < SnSe \sim PbTe < SnTe \sim GeTe$, что коррелирует с энергией образования наиболее устойчивых адсорбционных структур, рассмотренных при квантово-химическом моделировании хемисорбции.