

## Некоторые закономерности изменения стандартных энтальпий образования соединений системы $A^{III}B^V$

И. А. Малкова, Н. И. Ильиных

*В настоящей работе проведено исследование закономерностей изменения стандартных энтальпии и энтропии образования соединений системы  $A^{III}B^V$  от порядкового номера элемента в Периодической системе. Построены зависимости стандартной энтальпии образования соединений системы  $A^{III}B^V$  от порядкового номера элемента  $A$  и элемента  $B$  в Периодической системе. Показано, что закономерности изменения характеристик соединений системы  $A^{III}B^V$  – стандартных энтальпий и энтропии в зависимости от положения элемента  $A$  и элемента  $B$  в Периодической системе аналогичны.*

**Ключевые слова:** полупроводниковые материалы,  $A^{III}B^V$ , термодинамические свойства, энтальпия, энтропия, Периодическая система элементов.

**Ссылка:** Малкова И. А., Ильиных Н. И. // Прикладная физика. 2020. № 2. С. 85.

**Reference:** I. A. Malkova and N. I. Ilinykh, Applied Physics, No. 2, 85 (2020).

### Введение

Многообразие свойств полупроводников типа  $A^{III}B^V$  обуславливает их широкое применение в приборах и устройствах различного технического назначения. Особый интерес к этой группе материалов был вызван, прежде всего, потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приемниках излучения (инжекционные лазеры и светоизлучающие диоды, различные виды фотоприемников, фотоэлектронные умножители и так далее). Следует особо отметить, что в последние годы большой интерес исследователей и производителей полупроводниковых

приборов вызывают нитриды галлия, индия и алюминия, а также твердые растворы на их основе.

Поэтому исследование физико-химических свойств этих соединений является актуальной задачей.

Следует отметить, что исследованию термодинамических характеристик соединений системы  $A^{III}B^V$  посвящен ряд работ, в частности, [1–17]. Работа [17] является обобщением фундаментального исследования термодинамических свойств веществ, представленного в экспериментальных и обзорных статьях [1–6]. Основная идея базируется на связи термодинамических свойств с Периодическим законом. В данной работе было установлено строгое соотношение между энтальпией образования ( $\Delta_f H_{298}^0$ ), температурой плавления ( $T_{пл}$ ) и суммой атомных номеров компонентов ( $Z_i = Z_A + Z_B$ ) полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  [4–6]. Предложенная модель была использована для критической оценки термодинамических свойств изоструктурных соединений.

Все соединения  $A^{III}B^V$ , за исключением антимонидов, разлагаются при нагревании. Поэтому в работах [18, 19] проведено исследование равновесного состава и термодинамических характеристик бинарных расплавов

Малкова Ирина Андреевна<sup>1</sup>, ст. преподаватель.

Ильиных Нина Иосифовна<sup>1,2</sup>, доцент, к.ф.-м.н.

<sup>1</sup> Уральский технический институт связи и информатики (филиал) ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики».

Россия, 620109, г. Екатеринбург, ул. Репина, 15.

E-mail: eireenfox@gmail.com

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН.

Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

E-mail: ninail@bk.ru

Статья поступила в редакцию 23 марта 2020 г.

© Малкова И. А., Ильиных Н. И., 2020

Ga-Sb, Al-Sb, In-Sb, а также исследование равновесного состава газовой фазы, образующейся над расплавами Ga-Sb, Al-Sb, In-Sb, Ga-N, Al-N, In-N в широком интервале температур и составов.

Построены концентрационные зависимости содержания активностей компонентов, парциальных и интегральных характеристик смешения расплавов. Показано, что для всех исследованных расплавов наблюдаются большие отрицательные отклонения от закона Рауля. Этот факт обусловлен наличием ассоциатов и свидетельствует о сильном взаимодействии между компонентами расплава.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей изменения стандартных энтальпии и энтропии образования соединений системы  $A^{III}B^V$  от порядкового номера элемента в Периодической системе.

### Результаты и обсуждение

С использованием данных [3–6] исследованы закономерности изменения свойств со-

единений системы  $A^{III}B^V$ , где  $A = Al, Ga, In$ ,  $B = N, P, As, Sb$ . Построены зависимости стандартной энтальпии ( $\Delta H^0_{298}$ ) и энтропии ( $S^0_{298}$ ) образования соединений системы  $A^{III}B^V$  от порядкового номера элементов  $A$  и  $B$  в Периодической системе элементов.

На рисунке 1 представлены зависимости стандартной энтальпии образования соединений системы  $A^{III}B^V$  от порядкового номера элемента  $A$  ( $a$ ) и элемента  $B$  ( $b$ ) в Периодической системе ( $n_A$  и  $n_B$ , соответственно). Из графиков видно, что с ростом порядкового номера элемента  $A$  и элемента  $B$ , стандартная энтальпия образования уменьшается.

Это можно объяснить с точки зрения строения атома и физических характеристик соединений. С увеличением порядкового номера радиус атома увеличивается, и электроны последнего уровня легче отрываются от атома, так как слабее притягиваются к ядру. Соответственно, с ростом порядкового номера уменьшается ширина запрещенной зоны соединения. Ширина запрещенной зоны для каждого соединения приведена в таблице.

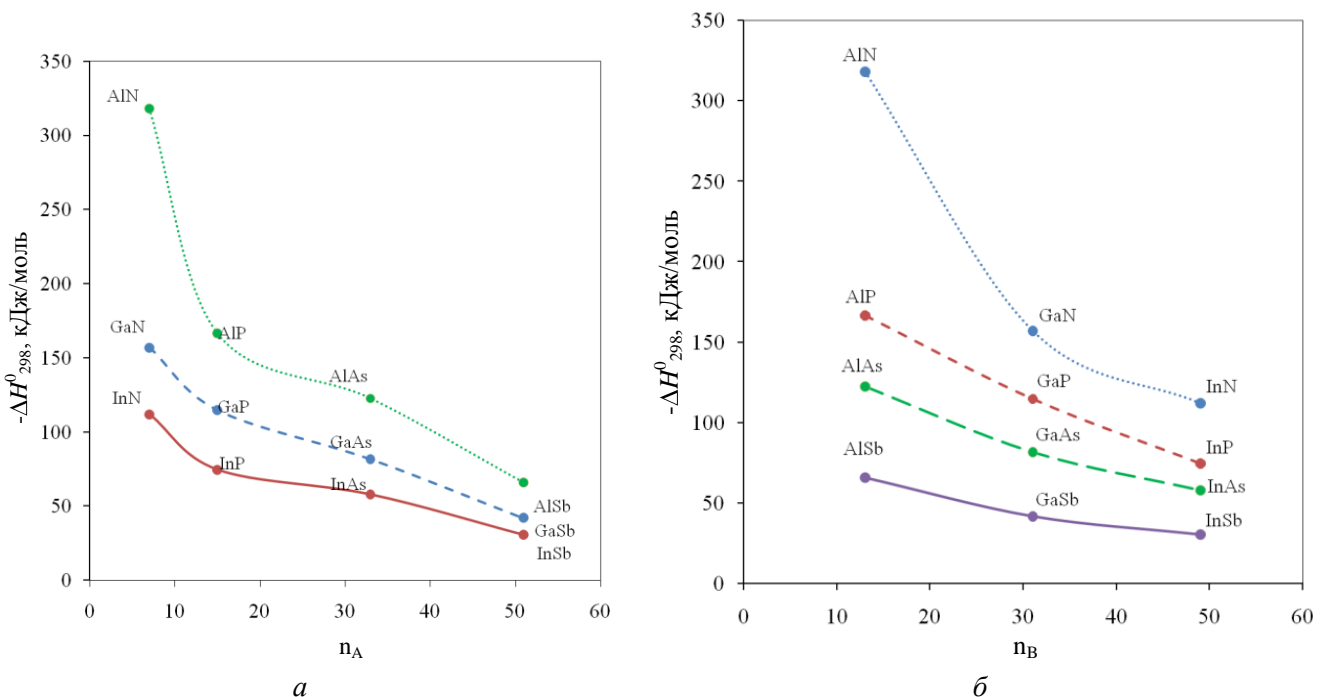


Рис. 1. Зависимости стандартной энтальпии образования соединений системы  $A^{III}B^V$  от порядкового номера элемента  $A$  ( $a$ ) и элемента  $B$  ( $b$ ) в Периодической системе.

Таблица

Ширина запрещенной зоны, эВ

Элемент		Al	Ga	In
Порядковый номер		13	31	49
N	7	6,1 [20]	3,39 [21, 23]	1,97 [27]
		6,2 [22, 24]	3,36 [22]	
P	15	2,45 [26]	2,25 [25]	1,27 [25]
			1,34 [23]	
As	33	2,153 [21]	1,42 [21-23]	0,36 [25]
			1,43 [12]	
Sb	51	1,615 [27]	0,68 [25]	0,18 [22]
			0,17 [25]	

По величине ширины запрещенной зоны можно судить о типе химической связи, доминирующей в соединении, устойчивости соединения в определенном интервале изменений состава и внешних параметров, типе электронной проводимости в образцах, склонности материала к ионной проводимости, а также основных термодинамических характеристиках соединения (энтальпии образования  $\Delta H^0_{298}$ , энтропии  $\Delta S^0_{298}$  и температуры плавления  $T_m$  и других) [28].

На рисунке 2 представлены зависимости стандартной энтропии образования для соединений системы  $A^{III}B^V$  от порядкового номера

элемента А ( $a$ ) и элемента В ( $b$ ) в Периодической системе ( $n_A, n_B$ ). Как видно из рис. 2,  $a$ , значение  $S^0_{298}$  увеличивается с ростом номера элемента А. Это можно объяснить положением элементов в Периодической системе. В пределах подгруппы Периодической системы сверху вниз (от Al к In, рис. 2,  $a$  и от N к Sb, рис. 2,  $b$ ) с увеличением молярной массы для однотипных соединений с одинаковой структурой энтропия возрастает [29].

Из рис. 2,  $b$  видно, что с увеличением порядкового номера элемента В значения  $S^0_{298}$  также возрастают.

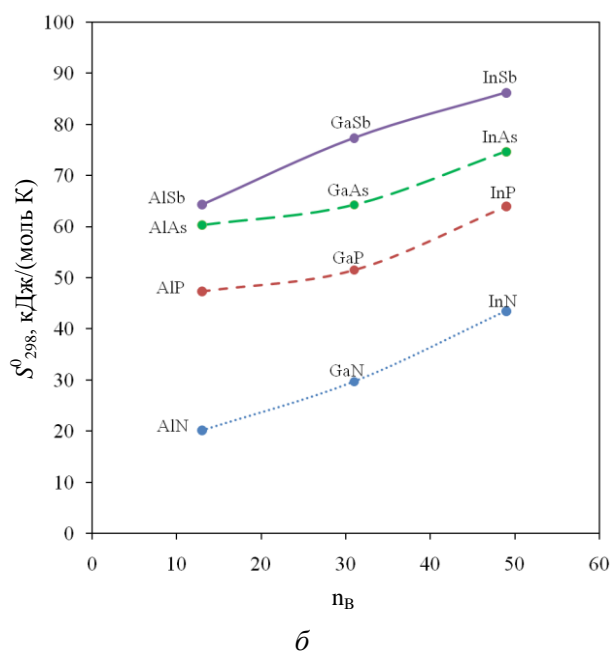
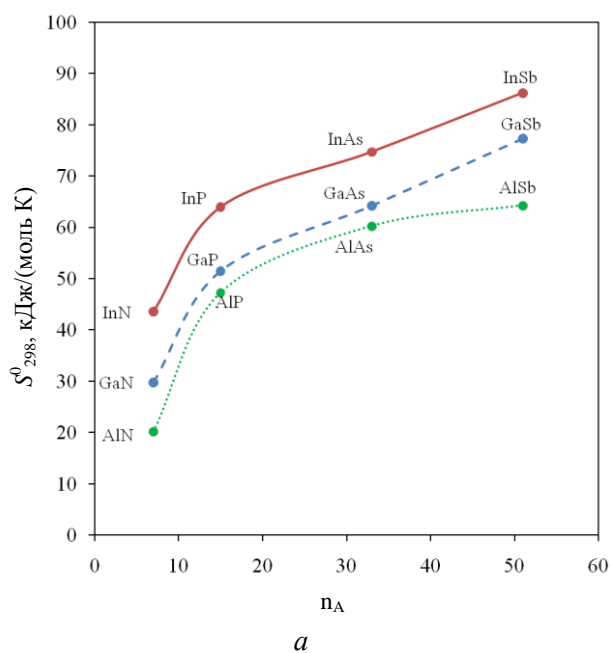


Рис. 2. Зависимости стандартной энтропии образования соединений системы  $A^{III}B^V$  от порядкового номера элемента А ( $a$ ) и элемента В ( $b$ ) в Периодической системе.

Поведение нитридов AlN, GaN, InN можно объяснить с точки зрения их физических свойств. Данные соединения обладают высокой степенью ионности химических связей, малыми межатомными расстояниями, высокой теплопроводностью и высокой температурой плавления. Значения ширины запрещенной зоны этой подгруппы также варьируются в широких пределах [30].

### Заключение

Представлены закономерности изменения стандартных энтальпии и энтропии образования соединений системы  $A^{III}B^V$  в зависимости от порядкового номера элементов  $A^{III}$  и  $B^V$ . Данные закономерности можно объяснить с точки зрения строения атома и физических характеристик соединений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. П. // Неорг. материалы. 2004. Т. 40. № 5. С. 524.
2. Васильев В. П., Гашион Ж.-К. // Неорг. Материалы. 2006. Т. 42. № 11. С. 1287.
3. Васильев В. П., Гашион Ж.-К. // Неорг. Материалы. 2006. Т. 42. № 11. С. 1293.
4. Vassiliev V. P., Legendre B., Zlomanov V. P. // Intermetallics. 2011. Vol. 19. P. 1891.
5. Vassiliev V. P., Gong W., Taldrik A. F., Kulnich S. A. // J. Alloys and Compounds. 2013. Vol. 552. P. 248.
6. Vassiliev V. P., Taldrik A. F., Ilinykh N. I. // Proceeding of the JEEP13 Conference - 39th edition of the Joint European days on Equilibrium between Phases. MATEC Web of Conferences. 2013. Vol. 3. P. 01078.
7. Anderson T. J. Thermodynamics of solid and liquid group III-V alloys / Ph. D. thesis. – Lawrence Berkeley Laboratory, 1980.
8. Яценко С. П., Данилин В. Н. К вопросу о связи термодинамических свойств и вязкости жидких сплавов / В сб.: Теплофизические свойства жидкостей. – М.: Наука, 1970.
9. Predel B., Schallner U. // Materials Science and Engineering. 1970. Vol. 5. Is. 4. P. 210.
10. Coughanowr C. A., Kattner U. R., Anderson T. J. // Calphad. 1990. Vol. 14. Is. 2. P. 193.
11. Glazov V. M., Pashinkin A. S. // Rus. Inorg. Mater. 2000. Vol. 36. № 3. P. 225.
12. Yamaguchi K., Itagaki K., Yasawa A. // J. Jpn. Inst. Met. 1989. Vol. 53. P. 764.
13. База данных «Термодинамические Константы Веществ». – <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
14. XuMuK.ru – Термодинамические свойства веществ [Электронный ресурс] / Режим доступа: [http://www.xumuk.ru/tdsv\\_poisk/search.php](http://www.xumuk.ru/tdsv_poisk/search.php)
15. Yokokawa H. // Journal of The National Chemical Laboratory for Industry. 1988. Vol. 83. P. 27.
16. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Elements and Compounds from AgBr to Ba3N2 – Springer, 1999.
17. Васильев В. П., Ильиных Н. И., Тальдрик А. Ф. // Расплавы. 2015. № 3. С. 61.
18. Ильиных Н. И., Малкова И. А. // Расплавы. 2018. № 4. С. 398.
19. Ильиных Н. И., Малкова И. А. // Прикладная физика. 2018. № 3. С. 49.
20. Войтович В., Гордеев А., Думаневич А. // Силовая электроника. 2010. № 5. С. 4.
21. Сергеев С. А., Михайлов А. И., Сергеева Б. В. // Ученые записки физического факультета МГУ. 2014. № 2. С. 142301-1.
22. Шахнович И. // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2005. № 5. С. 58.
23. Колотун О. // CHIP NEWS Украина. 2013. № 2 (122). С. 2.
24. Банников В. В., Бекетов А. Р., Баранов М. В., Елагин А. А., Кудрякова В. С., Шишкин Р. А. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 5. С. 897.
25. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. – New York: Wiley, 1996.
26. Palmer D. W. [www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk), 2006. 02
27. Guo Q., Yoshida A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. P. 2453
28. Регель А. Р., Глазов В. М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1978.
29. Малютина Л. А. Основы химической термодинамики. Кинетика химических процессов. Химическое равновесие: учеб. пособие – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2010.
30. Давыдов В. Ю., Клочихин А. А. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 8. С. 897.

PACS: 51.30.+i

## Some regularities of changes in the standard enthalpies of formation of compounds of the $A^{III}B^V$ system

I. A. Malkova<sup>1</sup> and N. I. Ilinykh<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Urals Technical Institute of Communications and Informatics  
a branch of Siberian State University of Telecommunications and Informatics  
15 Repin st., Yekaterinburg, 620109, Russia

<sup>2</sup> Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
101 Amundsen st., Yekaterinburg, 620016, Russia

Received March 23, 2020

**Presented work is devoted to investigation of the regularities of changes in the standard enthalpy and entropy of the formation of compounds of the  $A^{III} - B^V$  system depend on the element serial number in the Periodic system. The dependences of the standard enthalpy of formation of compounds of the  $A^{III}B^V$  system depend on the serial number of element A and element B in the Periodic system are constructed. It is shown that the regularities of changes in the characteristics of compounds of the  $A^{III}B^V$  system depending on the position of elements A and B in the Periodic system are similar.**

**Keywords:** semiconductor materials,  $A^{III}B^V$ , thermodynamic properties, enthalpy, entropy, Periodic system of elements.

## REFERENCES

1. V. P. Vassiliev, Inorganic materials **40** (5), 524 (2004) [in Russian].
2. V. P. Vassiliev and J. C. Gachon, Inorganic materials **42** (11), 1287 (2006) [in Russian].
3. V. P. Vassiliev and J. C. Gachon, Inorganic materials **42** (11), 1293 (2006) [in Russian].
4. V. P. Vassiliev, B. Legendre, and V. P. Zlomanov, Intermetallics **19**, 1891 (2011).
5. V. P. Vassiliev, W. Gong, A. F. Taldrik, and S. A. Kulinich, J. Alloys and Compounds **552**, 248 (2013).
6. V. P. Vassiliev, A. F. Taldrik, and N. I. Ilinykh, MATEC Web of Conferences **3**, 01078 (2013).
7. T. J. Anderson. *Thermodynamics of solid and liquid group III-V alloys / Ph. D. thesis.* – Lawrence Berkeley Laboratory, 1980.
8. S. P. Yatsenko and V. N. Danilin, *On the relationship of the thermodynamic properties and viscosity of liquid alloys / In collection: Thermophysical properties of liquids* (Nauka, Moscow, 1970) [in Russian].
9. B. Predel and U. Schallner, Materials Science and Engineering **5** (4), 210 (1970).
10. C. A. Coughanowr, U. R. Kattner, and T. J. Anderson, Calphad **14** (2), 193 (1990).
11. V. M. Glazov and A. S. Pashinkin, Rus. Inorg. Mater. **36** (3), 225 (2000).
12. K. Yamaguchi, K. Itagaki, and A. Yasawa, J. Jpn. Inst. Met. **53**, 764 (1989).
13. Data base «Thermodynamic Constants of Substances». – <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
14. XuMuK.ru – Thermodynamic properties of substances [Electronic resource] / Access mode: [http://www.xumuk.ru/tdsv\\_poisk/search.php](http://www.xumuk.ru/tdsv_poisk/search.php)
15. H. Yokokawa, Journal of The National Chemical Laboratory for Industry **83**, 27 (1988).
16. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Elements and Compounds from AgBr to Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub> – Springer, 1999.
17. V. P. Vassiliev, N. I. Ilinykh, and A. F. Taldrik, Rasplavy **3**, 61 (2015) [in Russian].
18. N. I. Ilinykh and I. A. Malkova, Russian Metallurgy (Metally) **8**, 750 (2018).
19. N. I. Ilinykh and I. A. Malkova, Prikl. Fiz., No. 3, 49 (2018).
20. V. Voitovich, A. Gordeev, and A. Dumanevich, Silovaya elektronika **5**, 4 (2010).
21. S. A. Sergeev, A. I. Mikhailov, and B. V. Sergeeva, Memoirs of the Faculty of Physics **2**, 142301-1 (2014).
22. I. Shakhnovich, ELEKTRONIKA: Nauka, Tekhnologiya, Biznes. **5**, 58 (2005).
23. O. Kolotun, CHIP NEWS Ukraina. **2** (122), 2 (2013).
24. V. V. Bannikov, A. R. Beketov, M. V. Baranov, A. A. Elagin, V. S. Kudyakova, and R. A. Shishkin, Physics of the Solid State **58** (5), 924 (2016).
25. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1996).
26. D. W. Palmer, [www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk), 2006. 02
27. Q. Guo and A. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2453 (1994).
28. A. R. Regel and V. M. Glazov, *The Periodic Law and physical properties of electronic melts* (Nauka, Moscow, 1978) [in Russian].
29. L. A. Maljutina, Osnovy khimicheskoy termodinamiki. Kinetika khimicheskikh protsessov. Khimicheskoe ravnovesie: ucheb. posobie (Severnyy (Arkticheskiy) federal'nyy universitet, Arkhangels, 2010).
30. V. Yu. Davydov and A. A. Klochikhin, Semiconductors **8**, 861 (2004).