

## Tratamiento cuasiquímico de soluciones sólidas del tipo IV - VI

Oswaldo de Melo Pereira, Facultad de Física, Universidad de La Habana  
Pedro Pajón Suárez, Facultad de Física, Instituto Superior Pedagógico  
"Enrique José Varona"

### RESUMEN

---

Mediante la aproximación cuasiquímica se realiza un estudio del sólido en las soluciones del tipo IV-VI. Las ecuaciones obtenidas se aplican a la solución PbSnTe describiéndose a partir de ellas el diagrama pseudobinario de la misma con nuevos valores para los parámetros de interacción del sólido y del líquido.

### ABSTRACT

---

A study of the solid phase of IV-VI solutions is presented in the quasy-chemical approximation. The results are applied to the solution of PbSnTe to describe the pseudobinary phase diagram and to obtain new values for the solid and liquid interaction parameter.

### INTRODUCCIÓN

---

Para el crecimiento de monocristales volumétricos de soluciones sólidas del tipo IV-VI es importante el conocimiento de las propiedades termodinámicas de dichas soluciones. Diversos modelos del líquido han obtenido éxito en reproducir teóricamente el diagrama de fase de la solución [1], sin em-

bargo, en todos los casos el sólido se trata como una solución regular con una energía de solución dada por  $\Omega_s x(1-x)$  donde  $x$  es la fracción molar de un componente y  $\Omega_s$  es el parámetro de interacción del sólido definido como en [2] e independiente de la concentración. Este modelo presupone una distribución arbitraria de los componentes de la solución (quiere decir por ejemplo en la subred ocupada por el metal en el PbSnTe completa arbitrariedad en cuanto a la ocupación de los sitios de la red por Pb o Sn), sin embargo frecuentemente se observan inclusiones metálicas en los cristales crecidos lo cual indica una cierta tendencia a la agrupación de átomos del mismo tipo.

En nuestro trabajo se presenta un tratamiento cuasiquímico del sólido que permite la introducción de un llamado parámetro de orden  $p$  el cual constituye una medida de la tendencia de átomos a ser rodeados de los átomos del mismo tipo o de tipo diferente, y además se obtienen los correspondientes valores de los parámetros de interacción del líquido y el sólido y del propio parámetro  $p$ , mediante el ajuste de las curvas del líquido y del sólido experimentales con las ecuaciones obtenidas del modelo.

## TRATAMIENTO CUASIQUÍMICO

Un desarrollo del tratamiento cuasiquímico del sólido para compuestos binarios estequiométricos (50 %-50 %) y que poseen estructura bcc puede ser estudiado en [3]. Este tratamiento puede extenderse al caso de soluciones no estequiométricas y que además posean estructura fcc como se indica allí.

En nuestro caso tomaremos bajo consideración la estructura de NaCl que poseen este tipo de soluciones y que puede suponerse constituida por dos redes del tipo fcc una de ellas ocupada por el no metal (Te en PbSnTe, por ejemplo) y la otra por el metal (Pb y Sn). En la subred ocupada por los metales A y B suponemos como unidad elemental un tetraedro de próximos vecinos. Los tetraedros se diferencian por la forma en que son ocupados de modo que existen 16 tipos de tetraedros: AAAA, ABAA, ABBA, ... etcétera, nomenclatura que indica el tipo de átomo que ocupa cada uno de los cuatro sitios del tetraedro. Con el objetivo de simplificar los cálculos haremos la siguiente aproximación: en uno de los sitios, que llamaremos 1, analizaremos la tendencia que pueda tener a ser rodeado por vecinos del mismo tipo o de tipo diferente mientras que los restantes tres sitios los consideraremos ocupados arbitrariamente entre sí, así, por ejemplo, el número de tetraedros ABAB será igual al número de AABB pero será diferente al BAAB. Esta no es la situación más general pero nos permite hacer el análisis deseado aún bajo las limitaciones de esta aproximación. Además consideraremos que no existen antisitios con respecto al Teluro, ni vacancias.

Para determinar la energía del cristal calculamos primero la energía de cada tetraedro. Para ello definimos  $X_{AA}$  como la energía por átomo de una pareja AA y análogamente  $X_{BB}$  y  $X_{AB}$ , y consideramos que para esta estructura

a cada tetraedro corresponde medio átomo de los cuatro que posee y tres pares de átomos de los seis que posee (se ve que cada átomo forma parte de ocho tetraedros). Entonces la energía por átomo de cada tetraedro será:

$$X_{AAAA} = X_{AA}; X_{ABAA} = 1/2 X_{AB} + 1/2 X_{AA}; X_{ABBA} = 2/3 X_{AB} + 1/6 (X_{AA} + X_{BB})$$

$$X_{ABBB} = 1/2 (X_{AB} + X_{BB}); X_{BBBB} = X_{BB}$$

Evidentemente los tetraedros que no aparecen tienen igual energía que alguno de estos.

Al igual que en [3] se define el parámetro de orden  $p(AA)$  como la probabilidad de que si en un sitio 1 hay un átomo A en un sitio 2 que es un próximo vecino suyo haya también un átomo A. De aquí se ve que si  $p = n_A$  (donde  $n_A$  es la fracción molar del componente A y por tanto la probabilidad a priori de que en un sitio haya un átomo A) existe una distribución arbitraria de átomos, si  $p < n_A$  existe una tendencia de los átomos a ser rodeados por átomos del tipo diferente y si  $p > n_A$  lo contrario.

De acuerdo con esta definición y tomando en cuenta que a largo rango los átomos están arbitrariamente distribuidos, la probabilidad de un tetraedro AAAA será  $n_A p^3$  y análogamente para los demás tipos serán:

ABAA	$n_A p^2 (1-p)$	BAAA	$(n_A - n_A p)^3 / (1 - n_A)^2$
ABBA	$n_A p (1-p)^2$	BBAA	$(n_A - n_A p)^2 (1 - 2n_A + n_A p) / (1 - n_A)^2$
ABBB	$n_A (1-p)^3$	BBBA	$(n_A - n_A p) (1 - 2n_A + n_A p)^2 / (1 - n_A)^2$
		BBBB	$(1 - 2n_A + n_A p)^3 / (1 - n_A)^2$

De esta forma el número de tetraedros de cada tipo podrá calcularse multiplicando el número total de tetraedros por la probabilidad de cada tipo y la energía del cristal como la suma de las energías de todos los tetraedros. Si llamamos  $W$  a la energía del cristal y recordando que cada átomo aporta  $1/8$  a cada tetraedro tenemos:

$$W = -\frac{1}{8} (n_{AAAA} X_{AAAA} + n_{ABBB} X_{ABBB} + 3n_{ABBA} X_{ABBA} + 3n_{ABAA} X_{ABAA} + n_{BBBB} X_{BBBB} + n_{BAAA} X_{BAAA} + 3n_{BABB} X_{BABB} + 3n_{BABA} X_{BABA}) \quad (1)$$

que es la energía con el cero en los átomos infinitamente separados. Con el objetivo de obtener esta energía en función del parámetro de interacción  $\Omega_s$  debemos trasladar el cero a la energía de los cristales puros A y B y para ello sumamos  $N n_A X_{AAAA} + N n_B X_{BBBB}$  donde  $N$  es el número total de sitios de la subred. Si previo a sumar escribimos  $N n_A$  y  $N n_B$  en función del número de los diferentes tetraedros y a su vez el número de cada tipo de tetraedro en función de su probabilidad obtenemos:

$$W = -\frac{1}{8} \Omega_s N n_A [2 - p - (n_A - 2n_A p + p^2) / (1 - n_A)] \quad (2)$$

y esta es la energía de una configuración de dado  $p$  y  $n_A$  donde  $\Omega_s = 2X_{AB} - X_{AA} - X_{BB}$  y es el llamado parámetro de interacción. En el caso  $p = n_A$  da:  $Nn_A(1-n_A)$  que coincide con la energía de la solución desordenada.

La función de partición será  $Z = \sum z(p)$  pero sabemos que  $\sum z(p) = z(p^*)$  donde  $p^*$  es el valor de  $p$  que maximiza  $z(p)$  o sea el valor de equilibrio de  $p$ . Entonces:

$$Z(p) = g(p^*) \exp(-W(p^*)/RT) \quad (3)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $R$  la constante de los gases ideales y  $g(p)$  es el número de configuraciones de dado  $p$ . Para el cálculo de  $g(p)$  utilizamos la misma aproximación que en [3] fue utilizada pero ahora aplicada a tetraedros en vez de a pares. Siguiendo los mismos pasos que allí, después de un laborioso cálculo se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln g(p) = & 5Nn_A \ln n_A + 5N(1-n_A) \ln (1-n_A) - 6Nn_A p \ln p - \\ & 6Nn_A(1-p) \ln (1-p) - 6Nn_A(1-p) \ln n_A(1-p)/(1-n_A) - \\ & 6N(1-2n_A+n_A p) \ln(1-2n_A+n_A p)/(1-n_A) \end{aligned} \quad (4)$$

que para el caso particular de  $p = n_A$  resulta:

$$-N(n_A \ln n_A + (1-n_A) \ln(1-n_A))$$

que coincide con el resultado conocido de la solución desordenada.

Para hallar el valor de equilibrio de  $p$  maximizamos  $\ln z(p)$  con respecto a  $p$ , o sea:

$$\delta/\delta p (\ln g(p) - W(p)/RT) = 0 \quad (5)$$

Sustituyendo (2) y (4) en (5) y efectuando la derivación obtenemos:

$$-(\Omega_s/12RT) [1+2(p-n_A)/(1-n_A)] + \ln[p(1-2n_A+n_A p)/n_A(1-p)^2] = 0 \quad (6)$$

ecuación que nos permite hallar el valor de  $p$  para cada  $n_A$  y  $T$ . La energía libre del sólido será:

$$F = -RT \ln(Z(p)) \quad (7)$$

donde  $Z(p)$  viene dado por (3) y el valor de  $p^*$  se obtiene por la solución de (6).

La obtención de  $F$  nos permite determinar el diagrama de fases para materiales de este tipo de estructura y obtener el valor de  $p$ .

## RESULTADOS

Para la determinación del diagrama de fases hacemos:

$$\mu_{AL} = \mu_{AS} ; \mu_{BL} = \mu_{BS} \quad (8)$$

donde  $\mu$  representa el potencial químico del componente y por A y B se entienden los componentes de la solución pseudobinaria (por ejemplo PbTe y SnTe en PbSnTe); por los subíndices L y S se entiende sólido y líquido.

La ecuación de la energía parcial molar de cada componente del líquido considerado como una solución regular puede encontrarse en [4] y la de cada componente del sólido puede hallarse [2] a partir de la energía libre (7). Las ecuaciones (8) quedan:

$$F_A = RT \ln x_A + \Omega_L (1-x_A)^2 + (T_{AF} - T) \Delta S_{AF}$$

$$F_B = RT \ln(1-x_A) + \Omega_L x_A^2 + (T_{BF} - T) \Delta S_{BF} \quad (9)$$

donde las deltas representan las entropías de fusión de los componentes A y B respectivamente,  $x_A$  es la fracción molar del componente A en el líquido,  $\Omega_L$  el parámetro de interacción del líquido y  $T_F$  las temperaturas de fusión de los componentes puros A y B.  $F_A$  y  $F_B$  son las energías libres molares parciales del sólido que se pueden obtener a partir de F y que aunque poseen una expresión analítica esta es bastante larga y compleja, razón por la que en este trabajo la hemos computado directamente a partir de la definición de energía molar parcial y el valor de la energía libre en (7). Con el sistema de las ecuaciones (9) y (6) pudiéramos obtener los valores de  $x_A$  y  $n_A$  para cualquier T (o sea, el diagrama de fases) y además el valor de p si conociéramos los valores de los parámetros de interacción tanto del sólido como del líquido, pero estos valores han sido obtenidos a partir del ajuste de las curvas del sólido y del líquido con el modelo del sólido regular, por tanto no pueden ser útiles en nuestro caso; entonces, con las ecuaciones (9) y (6) y a partir del diagrama de fases experimental obtenemos los valores de los parámetros de interacción  $\Omega_S$  y  $\Omega_L$  que corresponden con el modelo cuasiquímico. En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos al resolver por medios de cómputo el sistema para el PbSnTe según los datos de [4] y se comparan con los valores obtenidos utilizando la solución regular.

	S. Regular	M. Cuasiquímico
$\Omega_S$	150 cal/mole	1466 cal/mole
$\Omega_L$	1550 cal/mole	1473 cal/mole
p	Se supone $p=n_A$	P siempre mayor que $N_A$

## CONCLUSIONES

Mediante el modelo cuasiquímico se encontraron las ecuaciones que permiten obtener el diagrama de fases del PbSnTe. Este modelo trata del sólido más exactamente que el de solución regular, y además nos permite encontrar

una ecuación para el parámetro de orden de corto rango  $p$  en función de la temperatura y la composición. El valor de este parámetro ha resultado ser siempre mayor que  $n_A$ , lo cual indica una tendencia de los átomos a ser rodeados por primeros vecinos del mismo tipo, lo cual justifica la aparición de inclusiones en estos materiales, reportados en la literatura.

Aunque se obtienen los valores de  $W_L$  y  $W_S$  a partir del diagrama de fase experimental, no se muestra la forma del diagrama correspondiente al modelo cuasi-químico, lo cual sería útil para analizar las diferencias con el del modelo de solución regular. Esto será objeto de un próximo trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

---

1. Harris, J.S.; J.T. Longo; E.R. Gertner y J.E. Clarke 1975  
J. Crist. Growth.
2. Guggenheim, E.A. 1967  
Thermodynamics, 197 . Amsterdam: North-Holland. 5<sup>th</sup> ed.
3. Eilcock, E.W. 1956  
Order-disorder phenomena. London: Methuen and Co. LTD.
4. Eilems, M. y G.L. Pearson 1975.  
Annual Review of Material Science. V. 5.
5. Melngailis, I. y T.C. Harman  
Semiconductors and Semimetals. Volume 5, C.4. Academic Press. New York and London, 1970.