

УДК 541.11

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{III}B^V$ И ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ИХ РАСЧЕТА

*Л. И. Марина и А. Я. Нашельский*

Обобщены литературные данные по диаграммам состояния и природе расплавов систем  $A^{III}-B^V$  и термодинамическим константам полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$ . Предложены приближенные методы расчета ряда термодинамических констант, основанные на суммировании констант элементарных полупроводников, сумма атомных весов которых соответствует молекулярному весу соединения.

Библиография — 128 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1309
II. Диаграммы состояния природы расплавов систем $A^{III}-B^V$	1310
III. Температура, скрытая теплота и энтропия плавления	1316
IV. Стандартная энтропия	1319
V. Теплоемкость	1320
VI. Энтальпия, изобарно-изотермический потенциал реакций образования и теплоты атомизации соединений $A^{III}-B^V$	1323
VII. Давление пара	1327

### I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения типа  $A^{III}B^V$ , образованные элементами III и V групп периодической системы элементов, обладающие полупроводниковыми свойствами, оказались в центре внимания физиков, химиков и приборостроителей сравнительно недавно<sup>1</sup>. Обнаруженные в соединениях типа  $A^{III}B^V$  свойства существенно дополнили и развили наши представления о полупроводниках и резко расширили возможности использования их в самых различных областях электроники: полупроводниковой, использующей свойства кристаллической решетки вещества, молекулярной, предусматривающей создание радиосхем в твердом теле, и квантовой, использующей квантовые явления, происходящие внутри атомов и молекул вещества.

Знание термодинамических констант соединений типа  $A^{III}B^V$  необходимо как для углубления представлений об их природе и свойствах, так и для разработки технологии и аппаратуры для их получения и изготовления из них приборов. К числу констант, знание которых требуется для решения первой задачи, относятся энтальпия и энтропия образования соединения, изобарно-изотермический потенциал реакции образования соединения, теплота атомизации, абсолютная энтропия и т. п. Решение второй и третьей задач невозможно без знания диаграммы состояния компонентов, образующих соединение, температуры и давления пара летучего компонента в точке плавления, теплоемкости, скрытой теплоты плавления и др.

Для соединений, синтез которых нетруден, многие из вышеперечисленных констант определены экспериментально. Для соединений с высо-

кими температурами и давлениями пара летучих компонентов в точке плавления большинство имеющихся физико-химических констант определены расчетным путем и носят приближенный характер, а многие вообще отсутствуют.

Для получения более полного представления о термохимии соединений типа  $A^{III}B^V$  в настоящем обзоре проведена систематизация имеющихся в литературе данных об оценке ряда констант приближенными методами расчета.

## II. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ПРИРОДА РАСПЛАВОВ СИСТЕМ $A^{III}-B^V$

Диаграммы состояния систем  $A^{III}-B^V$  (в координатах  $T-x$ , где  $T$  — температура,  $x$  — состав, ат. %), кроме систем с бором, имеют однотипный характер<sup>2</sup>. В них существует по одному конгруэнтно плавящемуся соединению с соотношением атомов 1:1, точка плавления которого лежит значительно выше точек плавления исходных компонентов (рис. 1). Эвтектика вблизи компонента  $A^{III}$  вырождена. В правой части диаграммы эвтектическая точка, в большинстве случаев, расположена в области заметных концентраций. Анализ диаграмм состояния систем  $A^{III}-B^V$  позволяет сделать вывод о том, что единственное химическое соединение в этих бинарных системах может обладать полупроводниковыми свойствами.

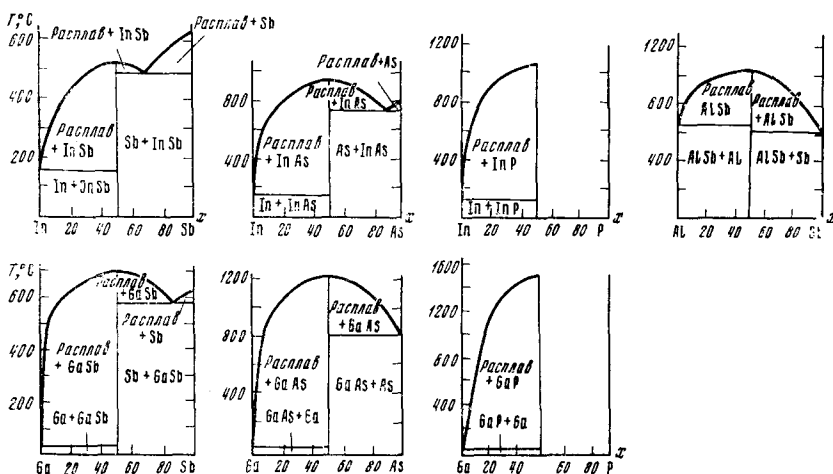


Рис. 1. Проекция диаграмм состояния некоторых систем  $A^{III}-B^V$  в координатах  $T-x$ : In—Sb<sup>3,4</sup>; In—As<sup>5,6</sup>; In—P<sup>6,7</sup>; Al—Sb<sup>8-9</sup>; Ga—Sb<sup>10,11</sup>; Ga—As<sup>6,11</sup> и Ga—P<sup>12,14</sup>

По мере увеличения атомного веса элементов, входящих в состав соединения, тип диаграммы состояния соответствующей двойной системы изменяется, что является результатом изменения характера взаимодействия между элементами. В диаграммах состояния исчезают соединения с соотношением атомов 1:1 (например в системах редкоземельный элемент — висмут). Новые соединения уже не обладают тетраэдрической структурой и полупроводниковыми свойствами.

Дальнейшие исследования показали, что полупроводниковые фазы в бинарных системах принадлежат к числу так называемых линейных, обладающих очень малой растворимостью компонентов. Вопросы о возможных отклонениях от стехиометрии в полупроводниках  $A^{III}B^V$ , о ме-

тодах их изучения и проведенных в этом направлении исследованиях рассмотрены в работе <sup>15</sup>.

Термодинамически, на основании анализа кривых свободных энергий кристалла и расплава в бинарной системе, образующей полупроводниковое соединение, было доказано, что максимальная точка плавления (дистектическая точка) соединения отклоняется от стехиометрического состава. В результате этого диаграмма состояния бинарной системы в области соединения приобретает вид, показанный на рис. 2. Кристалл, выращенный из расплава, лежащего в области составов 3, будет обогащен избытком компонента В, а из области составов 1 — избытком компонента А. Только при выращивании из расплава состава Q, полученный кристалл будет отвечать точно стехиометрическому составу.

Однако для большинства соединений  $A^{III}B^V$  прецизионный рентгеновский, химический и масс-спектральный методы анализа не дают указаний на существование заметного отклонения от стехиометрии, вызванного растворимостью компонентов в соединении. Подтверждением этого служит возможность получения полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  с такой малой концентрацией носителей зарядов (при условии, что примесные и собственные атомы вносят в кристалл одинаковое количество носителей зарядов), которая исключает возможность присутствия избыточных атомов компонентов соединения. Исключение составляют GaSb и GaAs, у которых косвенным путем обнаружено отклонение максимальной температуры плавления в сторону ординаты галлия <sup>16, 17</sup>.

Более вероятными причинами, вызывающими отклонение от стехиометрии в соединениях  $A^{III}B^V$ , могут являться дефекты решетки и примесные атомы. Последние могут замещать атомы в узлах решетки или, если это позволяют их атомные размеры, располагаться в междузлиях. При этом изменяется тип проводимости соединения. В результате смещений или замещений атомов в решетке соединения  $A^{III}B^V$  могут возникать точечные дефекты различных типов: вакансии на местах атомов компонентов соединения, нахождение атомов компонентов в междузлиях с окружением их четырьмя другими атомами того же или другого компонента и замещение атомов одного компонента другим <sup>18</sup>.

Вышеприведенные структурные дефекты являются, по-видимому, единственными причинами отклонения состава соединений  $A^{III}B^V$  от стехиометрии. Многочисленные попытки вызвать отклонение состава этих соединений от стехиометрии путем введения в расплав избытка одного из компонентов диффузией в твердое соединение паров летучего компонента или каким-либо другим путем не привели к желаемому результату. Отсюда следует важный для технологии соединений  $A^{III}B^V$  вывод о том, что незначительные отклонения состава расплава, из которого выращиваются монокристаллы соединения, не будут сказываться на его физических свойствах.

Равновесие в системе А — В можно представить как равновесие следующих четырех фаз: компонент  $A_{(т.з.)}$  — компонент  $B_{(пар)}$  — раствор компонентов

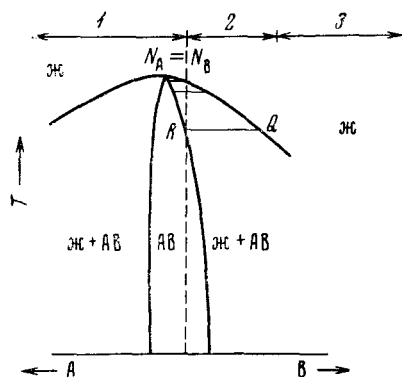


Рис. 2. Участок диаграммы состояния в области полупроводникового соединения, иллюстрирующий отклонение максимальной точки плавления от стехиометрического состава <sup>15</sup>

$A_{\text{жидк.}}$  и  $B_{\text{жидк.}}$  — соединение  $AB_{(\text{т.з.})}$ . На диаграмме состояния в координатах  $p-T-x$  (где  $p$  — давление) этому равновесию соответствует четверная точка, в которой сходятся четыре линии, характеризующие соответствующие трехфазные равновесия<sup>19</sup>. Для разлагающихся соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  четверная точка, по-видимому, лежит в области невысоких давлений, при температурах, близких к температуре плавления компонента А, и, соответственно, при малых содержаниях компонента В в расплаве.

Из анализа возможных фазовых равновесий следует, что для практических целей наибольший интерес представляет равновесие



Трехфазные равновесия в двухкомпонентных системах являются моновариантными ( $y=3$ ;  $F=1$ ), поэтому рассмотренное равновесие на диаграмме  $p-T-x$  представляется кривой, с одного конца ограниченной уже упоминавшейся четверной точкой, а с другого конца это ограничение может осуществляться различными вариантами<sup>20, 21</sup>, зависящими от характера взаимодействия компонентов А и В.

Бинарная диаграмма состояния нелетучего А и летучего В компонентов, образующих полупроводниковое соединение при пониженных давлениях, относится к диаграммам перитектического типа. Разлагающиеся полупроводниковые соединения при нагреве в обычных условиях почти нацело диссоциируют ниже точки плавления, в результате чего кривая ликвидус не имеет максимума.

Однако под влиянием внешнего давления происходит смещение фазовых областей в положение, при котором состав жидкой фазы совпадает с составом соединения, а твердая фаза перестает принимать участие в превращении<sup>22, 23</sup>. При дальнейшем изменении внешнего давления диаграмма перитектического типа переходит в диаграмму состояния с открытым максимумом<sup>24</sup>.

Переход от одной схемы образования полупроводникового соединения к другой (от одного типа диаграммы состояния к другому) под влиянием внешнего давления наглядно иллюстрируется гипотетической пространственной диаграммой состояния системы  $Ga-GaP$ , приведенной на рис. 3. Диаграмма состояния имеет следующие области и линии фазовых равновесий:

Двухфазные области: 1—2—3—18—30—27—28—16—15—1 (расплав+кристаллы Ga); 2—3—5—6—20—16—17—19—31—32—28—29 (кристаллы GaP+кристаллы Ga); 5—7—13—14—26—19—21—25—38—39—31—32 (кристаллы GaP+кристаллы P); 6—4—9—6—20—32—34—22—35—30—18—4 (расплав+кристаллы GaP); 9—22—10—8 (расплав+кристаллы GaP).

Однофазная область: 40—41—36—28—11—10—9—41—27—30—35—36 — (расплав).

Линии двухфазного равновесия:  $BD$  (кристаллы GaP+расплав);  $a'b'c'$  — кривая температурной зависимости упругости пара над жидким P; 1—15—27 — кривая зависимости температуры плавления Ga от давления; 13—25—38 — кривая температурной зависимости упругости пара над твердым P.

Линии трехфазного равновесия:  $ABC$  (расплав+кристаллы GaP+пар);  $E_1E_2E_3$  (расплав+кристаллы GaP+кристаллы P);  $BF$  (расплав+кристаллы GaP+пар).  $B$  — точка четырехфазного равновесия расплав+кристаллы GaP+жидкий P+пар P.



Уравнение (1) использовали Шоттки и Бивер<sup>27</sup> для исследования InSb и GaSb. Авторы<sup>27</sup> полагают, что расплавы этих соединений представляют собой регулярные растворы, энтропия расплава принималась

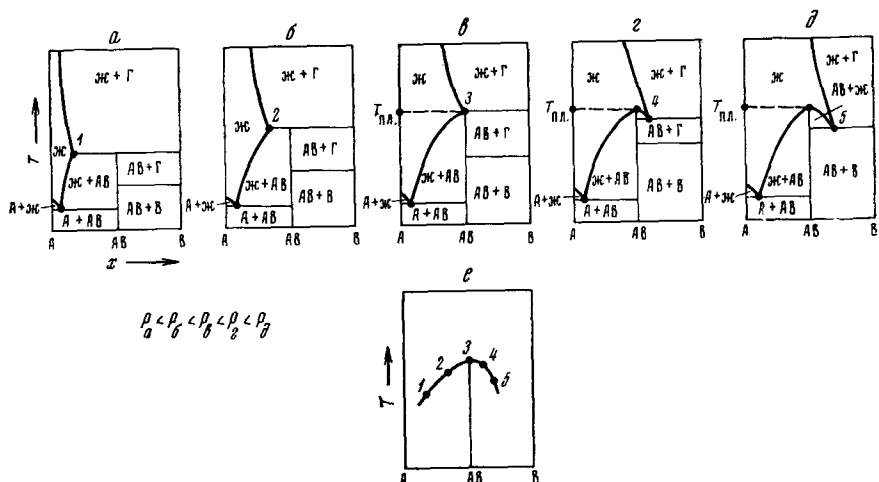


Рис. 4. Изобарные разрезы диаграммы состояния бинарной системы с труднолетучим компонентом А и легколетучим компонентом В, образующими полупроводниковое соединение АВ: — а—д — изобарные разрезы; е — проекция сечения линии трехфазного равновесия АВ<sub>(ТВ)</sub> — раствор В в А<sub>(жидк)</sub> — В<sub>(пар)</sub> на плоскость Т—х (линия ликвидус)<sup>25</sup>

равной идеальной энтропии смешения. Исследования показали, что расплавы антимонида галлия ведут себя как идеальные растворы, а расплавы антимонида индия являются растворами, в которых наблюдается отрицательное отклонение от идеальности.

Виланд<sup>28</sup> применил теорию регулярных растворов к интерпретации данных о давлении пара соединений А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>.

$$p^{1/4} = p_0^{1/4} \cdot \exp [\omega (1-x)^2 / RT] \text{ атм}, \quad (2)$$

где:  $p$  и  $p_0$  — давление пара четырехатомных молекул летучего компонента В<sup>V</sup> над расплавом А<sup>III</sup>, содержащим  $x$  атомных долей компонента В и над чистым жидким компонентом В<sup>V</sup> при данной температуре, соответственно. Практическое использование уравнения (2) для определения равновесного давления паров компонента В над сплавами состава, близкого к стехиометрическому, затруднено из-за отсутствия достоверных данных о давлениях насыщенных паров над чистыми жидкими компонентами В, имеющими большие упругости паров при высоких температурах (фосфор, мышьяк и др.).

Согласно исследованиям Холла<sup>13</sup>, расплавы А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> при низких температурах ведут себя как идеальные растворы. В этом случае  $\omega=0$  и зависимость  $\ln[4x(1-x)]$  от  $[T_{пл}/T - 1]$  для всех систем является линейной с угловым коэффициентом  $\Delta S_{пл}/R$ . Наклон всех кривых почти одинаков (рис. 5) и соответствует энтропии плавления идеального раствора  $\Delta S_{пл}^* = 14 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

В работах<sup>29, 30</sup> проведен термодинамический анализ кривых ликвидуса систем галлия и индия с фосфором, мышьяком и сурьмой. По уравнению (1) были рассчитаны значения энергии смешения для указанных

систем. Установлено, что энергия смешения зависит от температуры (рис. 6) и концентрации расплава. В связи с этим данные системы не могут быть отнесены к регулярным растворам. Во всех системах энергия

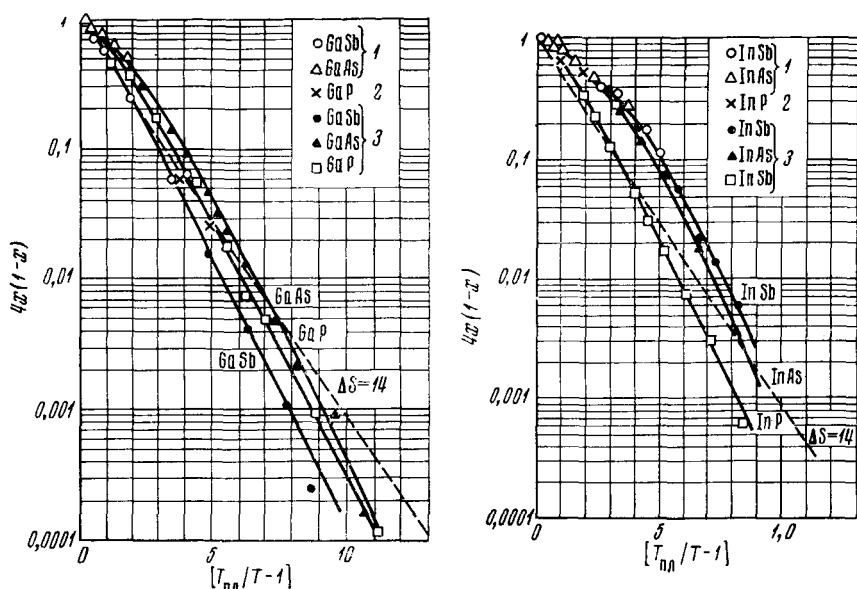


Рис. 5. Кривые растворимости GaSb, GaAs и GaP, InSb, InAs, InP (в безразмерной форме): 1 — по данным работы <sup>11</sup>; 2 — по данным работы <sup>14</sup> и 3 — по данным работы <sup>13</sup>

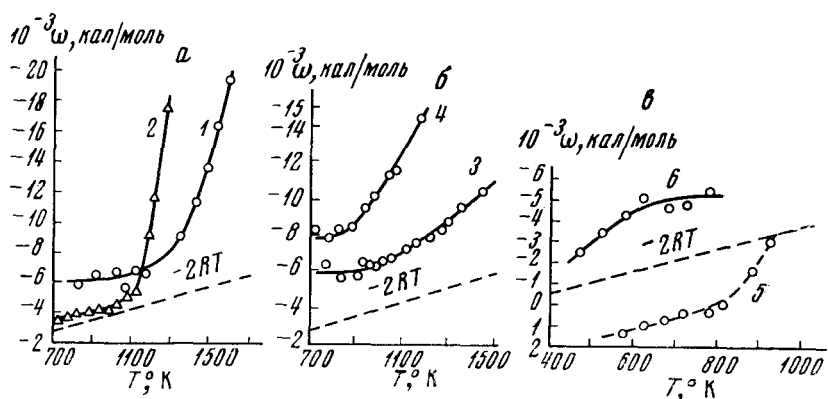


Рис. 6. Зависимости энергии смешения от температуры, рассчитанные по экспериментальным данным для кривых ликвидус систем  $A^{III}-B^V$  <sup>29,30</sup>: 1 — Ga—P; 2 — In—P; 3 — Ga—As; 4 — In—As; 5 — Ga—Sb и 6 — In—Sb

смешения приближается к нулю по мере уменьшения концентрации элемента V группы. Рассчитанные значения энергии смешения меньше величины  $-2RT$  (за исключением системы Ga—Sb). Это указывает на сильное взаимодействие разноименных атомов и подтверждает данные теоретических исследований Пинеса и Каменецкой <sup>31,32</sup>, в которых было показано, что в растворах, имеющих значения  $\omega$  меньше величины

— $2RT$ , следует ожидать наличия химических соединений, как это и имеет место в системах  $A^{III}B^V$ .

Система  $Ga-Sb$  выделяется из всех, рассмотренных в работе<sup>30</sup> систем, тем, что энергия смешения в ней меньше величины — $2RT$  во всем интервале температур (см. рис. 6, в), а следовательно и составов, и находится в пределах 0—2 ккал/моль. Это подтверждает выводы Шоттки и Бивера<sup>27</sup> о том, что жидкий расплав галлий—сурьма может быть принят за идеальный раствор. Расплав антимонида галлия обладает наиболее металлическим характером связи по сравнению с другими соединениями  $A^{III}B^V$ <sup>33</sup>. Возможно, это является одной из причин аномалии его термодинамических свойств.

Полученные в работах<sup>29, 30</sup> зависимости энергии смешения от температуры не совпадают с данными работы<sup>34</sup>, где эта зависимость для систем  $Ga-As$  и  $Ga-P$  является линейной, а значение  $\omega$  проходит через нуль, меняя свой знак. Это, по-видимому, связано с неправильно выбранными в работе<sup>34</sup> значениями энтропии плавления, которые для  $GaAs$  и  $GaP$  по данным различных авторов существенно разнятся.

### III. ТЕМПЕРАТУРА, СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

Наиболее точно определены температуры плавления для большинства антимонидов и арсенидов. Более противоречивые данные получены для некоторых фосфидов и совсем приближенные — для большинства нитридов.

Анализ температур плавления полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  (табл. 1) обнаруживает их закономерное изменение в зависимости от положения составляющих компонентов в Периодической системе элементов. Температуры плавления соединений уменьшаются с увеличением их

ТАБЛИЦА 1

Температура плавления (°C) соединений  $A^{III}B^V$ 

$A^{III}$	$B^V$							
	N	Ссылки на литературу	P	Ссылки на литературу	As	Ссылки на литературу	Sb	Ссылки на литературу
B	~3000*	35	~2500	35	~2000	35	—	
Al	~2200***	36	>1800	37	>1700	38	1065	39
Ga	~1300***	40	>1350	41	1237**	6	1080	36
			1522**	42			703	11
			1500—1550	43			712	46
			1467**	14				
In	~1200		1062**	10	943**	4		
			1045	11			536	3
			1058**	44			525	11
			1055**	45				

\* Кубическая модификация; \*\* при равновесном давлении пара летучего компонента; \*\*\* при давлении азота 4 атм.

молекулярного веса. Как было показано в работе<sup>47</sup> для соединений  $A^{III}B^V$  подтверждается, ранее установленное для элементов периодической системы правило<sup>48, 49</sup>, согласно которому температура плавления при ковалентном типе связи возрастает с уменьшением кратчайшего рас-



стояния в кристаллической решетке (рис. 7). От линейной зависимости отклоняются только антимониды алюминия и галлия.

Термодинамические характеристики процесса плавления соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> в большинстве случаев вычисляли косвенным путем. В табл. 2 и 4 приведены экспериментально определенные и вычисленные значения теплот и энтропий плавления полупроводниковых соединений.

Глазов и Крестовников<sup>50</sup>, определяя теплоты плавления ряда соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, установили, что при замещении катиона и аниона в соединении более тяжелыми атомами, в ряду: AlSb → GaSb → InSb и GaAs → InAs теплота плавления уменьшается.

Мелех и Семенкович<sup>51</sup> предложили приближенный метод расчета энтропий и теплот плавления некоторых полупроводниковых соединений по известной формуле<sup>36</sup>

$$\Delta S_{\text{пл}} = \sum S_{\text{пл. эл.}} + S_{\text{разупор.}} \quad (3)$$

где  $\Delta S_{\text{пл.}}$  — энтропия плавления сплава,  $S_{\text{пл. эл.}}$  — энтропия плавления элемента, входящего в состав бинарного сплава, а  $S_{\text{разупор.}}$  — энтропия разупорядочения сплава, определяемая по вспомогательной формуле:

$$S_{\text{разупор.}} = R(N_1 \cdot \ln N_1 + N_2 \cdot \ln N_2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, а  $N_1$  и  $N_2$  — атомные доли, входящих в состав бинарного сплава элементов.

ТАБЛИЦА 2

Экспериментальные и вычисленные значения теплоты плавления (ккал/моль) некоторых соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

A <sup>III</sup>	B <sup>V</sup>					
	P	Ссылки на литературу	As	Ссылки на литературу	Sb	Ссылки на литературу
Al	—	—	—	—	14,2 14,7 14,5	52 36 51*
Ga	29,2 28,6 30,7	13 53 12	21,0 23,2 20,6	54 55 51*	12,0	27,51
In	11,0 15,2 12,0	10 11 54	12,6 14,4 12,9	56 28 51*	9,0 7,6 7,9	54 4 51*

\* Вычисленные значения.

В работе<sup>51</sup> было установлено, что отнесение полупроводникового соединения по его поведению в точке плавления к типу полупроводник — металл (соединения типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, германий, кремний и др.) может служить основани-

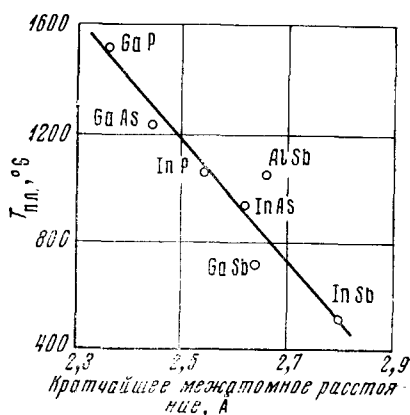


Рис. 7. Зависимость температур плавления некоторых соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> от кратчайшего расстояния (A<sup>III</sup>—B<sup>V</sup>) в их кристаллической решетке<sup>49</sup>

ем для приближенного расчета  $\Delta S_{\text{пл}}$  по формуле (3), а принадлежность к типу полупроводник — полупроводник (теллуриды, селениды и др.) — по той же формуле без члена, учитывающего разупорядочение. И наоборот, хорошее совпадение экспериментально определенного  $\Delta S_{\text{пл}}$  полупроводникового соединения с вычисленным по формуле (3), может служить признаком принадлежности этого соединения к плавящемуся по типу полупроводник — металл (образование полностью неупорядоченного раствора в жидком состоя-

ТАБЛИЦА 3

Молекулярные веса соединений  $A^{III}B^V$  и соответствующие им суммы атомных весов элементарных полупроводников IV группы

Соединения $A^{III}B^V$		Элементарные полупроводники	
Формула	Молекулярный вес	Элементы	Сумма атомных весов
BN	24,8	2C	24,0
AlN	40,98	C+Si	40,1
GaN	83,72	C+Ge	84,6
InN	128,76	C+ $\alpha$ -Sn	130,7
BP	41,82	Si+C	40,1
AlP	57,98	2Si	56,18
GaP	100,7	Si+Ge	100,7
InP	145,7	2Ge	145,2
BAs	85,3	Ge+C	84,6
AlAs	101,9	Ge+Si	100,7
GaAs	144,6	2Ge	145,2
InAs	189,7	Ge+ $\alpha$ -Sn	191,3
BSb	132,6	$\alpha$ -Sn+C	130,7
AlSb	148,7	$\alpha$ -Sn+Si	146,8
GaSb	191,4	$\alpha$ -Sn+Ge	191,3
InSb	236,4	2 $\alpha$ -Sn	237,4

ТАБЛИЦА 4

Экспериментальные и вычисленные значения энтропии плавления ( $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ ) соединений  $A^{III}B^V$ .

$A^{III}$	$B^V$					
	P	Ссылки на литературу	As	Ссылки на литературу	Sb	Ссылки на литературу
Al	14,4*		13,78*		10,8 10,5 10,7** 12,4*	52 36
Ga	16,8 17,0 15,0 13,78*	13 12 34	14,9 14,0 13,6 13,3 13,16**	55 34 54	12,2 12,5** 11,78*	27
In	8,2 11,4 13,6*	10 11	10,4 11,8 10,7** 11,78*	56 28	11,2 9,5 9,8 10,4*	54 4

\* Вычислено суммированием энтропий плавления элементарных полупроводников.

\*\* Вычислено по методике, предложенной в работе <sup>51</sup>.

нии со значительным ослаблением химической связи в расплаве). Экспериментальная величина значительно меньшая, чем вычисленная по формуле (3), указывает на возможность принадлежности данного полупроводникового соединения при его переходе в жидкое состояние к типу полупроводник — полупроводник.

Выше, при рассмотрении диаграмм состояния систем  $A^{III}B^V$ , было отмечено, что характер взаимодействия между элементами, составляющими соединение, изменяется с изменением их атомного веса. Соединения  $A^{III}B^V$  и элементарные полупроводники IV группы периодической системы являются изоэлектронными аналогами, т. е. представителями одной и той же кристаллохимической группы алмазоподобных полупроводников и имеют близкие тип химической связи и строение энергетического спектра. Это дает возможность оценивать многие термохимические константы соединений  $A^{III}B^V$  суммированием констант элементарных полупроводников, сумма атомных весов которых приблизительно равна молекулярному весу данного соединения. Молекулярные веса соединений  $A^{III}B^V$  и соответствующие им суммы атомных весов элементарных полупроводников IV группы периодической системы приведены в табл. 3.

В табл. 4 приведены экспериментальные и вычисленные значения энтропий плавления полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ . Расчет производился как суммированием энтропий плавления соответствующих элементарных полупроводников, так и по уравнению (3) <sup>51</sup>.

#### IV. СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ

В литературе имеется очень ограниченное количество данных об энтропиях и большинстве других термохимических констант соединений  $A^{III}B^V$ . Значительная часть этих величин получена расчетным путем.

Методика расчета значения стандартной энтропии для соединений  $A^{III}B^V$  приведена в монографии Кубашевского и Эванса <sup>36</sup> на примерах

ТАБЛИЦА 5

Абсолютные стандартные энтропии элементов III, V групп периодической системы (кал/моль·град) по данным работы <sup>36</sup>

Элемент	$S_{298}^0$	Элемент	$S_{298}^0$
B <sub>(ТВ)</sub>	1,07	As <sub>(ТВ)</sub>	8,40
Al <sub>(ТВ)</sub>	6,77	Sb <sub>(ТВ)</sub>	10,50
Ga <sub>(ТВ)</sub>	9,80	C <sub>(ТВ)</sub>	1,36
In <sub>(ТВ)</sub>	13,98	Si <sub>(ТВ)</sub>	4,53
N <sub>2(Г)</sub>	22,80	Ge <sub>(ТВ)</sub>	7,43
P <sub>(ТВ)</sub>	10,60	$\alpha$ -Sn <sub>(ТВ)</sub>	10,46

ТАБЛИЦА 6

Кратчайшие расстояния (А) между атомами в решетке типа сфалерита соединений  $A^{III}B^V$  <sup>18</sup>

$A^{III}$	$B^V$			
	N	P	As	Sb
B	1,58	1,97	2,06	—
Al	—	2,36	2,43	2,64
Ga	—	2,36	2,44	2,66
In	—	2,54	2,62	2,80

AlN, AlSb и GaN. В расчетах используются экспериментальные данные по константам равновесия и тепловым эффектам реакций образования соединений, а также данные о стандартных энтропиях исходных компонентов (табл. 5). Расчет проводят по уравнениям:

$$\Delta Z_{298}^0 = -298 R \ln K_p \quad (4)$$

$$\Delta S_{298}^0 = 1/298 (\Delta H_{298}^0 - \Delta Z_{298}^0) \quad (5)$$

$$S_{298}^0 = \Delta S_{298}^0 (A^{III}B^V) + S_{298}^0 (A^{III}) + S_{298}^0 (B^V), \quad (6)$$

где  $\Delta Z_{298}^0$  — изобарно-изотермический потенциал образования соединения,  $\Delta H_{298}^0$  — энтальпия образования соединения,  $\Delta S_{298}^0$  — энтропия образования, а  $S_{298}^0$ ,  $S_{298}^0(A^{III})$ ,  $S_{298}^0(B^V)$  — стандартные энтропии соединений, а также элементов  $A^{III}$  и  $B^V$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $K_p$  — константа равновесия реакции образования соединения при давлении  $p$ .

Стандартные абсолютные значения энтропий соединений  $A^{III}B^V$  могут быть рассчитаны также из рентгенографических данных. Реннер<sup>40</sup> предложил определять неизвестные значения энтропий для неорганических соединений с помощью формулы Эстмана<sup>57</sup>.

$$S_{298}^0 = 1,5 R \ln A + R \ln V - 1,5 R \ln T_{пл.} + 12,5 \quad (7)$$

где:  $S_{298}^0$  — средняя атомная энтропия (кал/моль·град);  $A$  — средний атомный вес соединения;  $T_{пл.}$  — температура плавления соединения (°K);  $V$  — средний атомный объем, равный  $a^3$  ( $a$  — постоянная решетки см. табл. 7). Для соединений группы  $A^{III}B^V$ , по предложению Реннера<sup>40</sup> из величины, получаемой по уравнению (6), вычитается поправка, численно равная 5 кал/моль·град.

Значения постоянной решетки полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ , кристаллизующихся в структуре сфалерита, могут быть рассчитаны<sup>58</sup> путем умножения значений кратчайших расстояний между атомами (табл. 6) на переводной коэффициент 2,31<sup>18</sup>.

Рассчитанные таким способом значения (даны без ссылки на литературу) и экспериментально определенные постоянные решетки соединений  $A^{III}B^V$  приведены в табл. 7.

При оценке стандартной абсолютной энтропии соединений  $A^{III}B^V$  суммированием абсолютных стандартных энтропий элементарных полупроводников IV группы нами получено хорошее совпадение с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

ТАБЛИЦА 7

Постоянные решетки (А) соединений  $A^{III}B^V$ , кристаллизующихся в структуре сфалерита

A <sup>III</sup>	B <sup>V</sup>							
	N	Ссылки на литературу	P	Ссылки на литературу	As	Ссылки на литературу	Sb	Ссылки на литературу
B	3,615	35	4,537	59	4,777	60	—	
Al	—		5,451		5,620		6,095	
Ga	—		5,450	60	5,653	61	6,140	62
In	—		5,869		6,058	61	6,479	

Как видно из табл. 8 значения стандартных энтропий соединений  $A^{III}B^V$ , полученные суммированием энтропий элементарных полупроводников, согласуются с экспериментальными данными лучше, чем вычисленные по формуле Эстман.

## V. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Экспериментально теплоемкость изучена только для небольшого числа соединений группы  $A^{III}B^V$ . Так, Кочеткова и Резухина<sup>67</sup> путем калориметрических измерений получили значения теплоемкости GaSb в интервале температур от 20 до 700°. Аналогичным методом Начтриб и Кле-

мент<sup>68</sup> получили средние значения удельной теплоемкости InSb 0,052; 0,056; 0,062; 0,062 ккал/г·град (или 12,3; 13,2; 14,7 и 14,7 ккал/моль·град), соответственно, для интервалов температур 20—90; 90—170, 170—350 и 350—500°. В работе<sup>66</sup> калориметрическими измерениями были получены значения низкотемпературных теплоемкостей GaP и InP в интервале температур от 400 до 300° К. Температурная зависимость теплоемкости ряда полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  была установлена Писберген<sup>69</sup> на основании данных о дебаевских характеристических температурах. Отсутствие данных в значительной мере затрудняет расчеты термохимических величин, относящихся к высоким температурам. В связи с этим большой интерес представляет приблизительная оценка теплоемкости соединений  $A^{III}B^V$ .

Попытка применить для этой цели правило аддитивности температурных зависимостей теплоемкостей компонентов не представляется удачной, так как уравнения теплоемкостей для относительно легкоплавких компонентов<sup>36, 57</sup>, действительные для небольших интервалов температур, явно недостаточны для тугоплавких соединений.

ТАБЛИЦА 8

Стандартные абсолютные энтропии соединений  $A^{III}B^V$ , кал/моль·град

Соединение	Экспериментальные значения	Ссылка на литературу	Вычислено суммированием энтропий элементарных полупроводников*		Вычислено по уравнению (7) за вычетом 5 кал/моль·град**	
			полученное значение	расхождение с экспериментальными значениями	полученное значение	расхождение с экспериментальными значениями
BN	3,67	36	2,72	—0,95	—	—
AlN	5,0	36	5,89	+0,89	—	—
GaN	8,4	63	8,79	+0,39	—	—
InN	10,2	64	11,82	+1,62	—	—
BP	—	—	5,89	—	—	—
AlP	—	—	9,09	—	—	—
GaP	12,4	66	11,96	—0,44	11,14	—1,26
InP	14,28	65	14,86	+0,58	16,04	+1,76
BAs	—	—	8,79	—	—	—
AlAs	—	—	11,96	—	—	—
GaAs	15,34	65	14,86	—0,48	15,23	—0,11
InAs	18,10	65	17,89	—0,2	18,88	+0,78
BSb	—	—	12,82	—	—	—
AlSb	15,36	65	14,99	—0,37	16,57	+1,21
GaSb	18,18	65	17,89	—0,29	19,06	+0,88
InSb	20,60	65	20,92	+0,32	23,2	+2,60

\* Вычислено с использованием данных табл. 3 и 5.

\*\* Вычислено с использованием данных табл. 7.

В расчетах принимались следующие значения температур плавления: GaP—1795; InP—1330; GaAs—1510; InAs—1216; AlSb—1343; GaSb—976 и InSb—798° К.

При известной температуре плавления уравнение для температурной зависимости теплоемкости может быть получено с помощью методики Келли<sup>70</sup>, по которой предполагается линейная зависимость теплоемкости от температуры в интервале — комнатная температура — температура первого фазового перехода. Одновременно принимаются два других предположения.

1. Молекулярная теплоемкость соединения при комнатной температуре аддитивна от атомных теплоемкостей (согласно Дюлонгу и Пти), т. е. составляет 12,6 кал/моль·град<sup>71</sup>.

2. При температуре плавления соединения его теплоемкость равна  $14,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  (по аналогии с атомной теплоемкостью многих неорганических соединений при температуре плавления<sup>36</sup>).

Точность определения уравнения теплоемкости по методике Келли может быть повышена, если для расчета теплоемкости соединения при постоянном давлении  $C_p$  воспользоваться уравнением Ландия<sup>72</sup>

$$C_p = (C_{v, \text{ат}} + \alpha_{\text{ат}} T^{3/2}) \cdot n, \quad (8)$$

где:  $n$  — число атомов в молекуле соединения;  $C_{v, \text{ат}}$  — атомная теплоемкость при постоянном объеме;  $\alpha_{\text{ат}}$  — атомный коэффициент теплового расширения. В свою очередь,  $C_{v, \text{ат}}$  и  $\alpha_{\text{ат}}$  определяются из следующих уравнений:

$$C_{v, \text{ат}} = 6,6 - \frac{a}{b + k(T - b)} \quad (9)$$

и

$$\alpha_{\text{ат}} = \frac{1,24}{T_{\text{пл}}} (C_{v, \text{ат}}^{298})^2 \cdot 10^{-3}, \quad (10)$$

где:  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления соединения;  $C_{v, \text{ат}}^{298}$  — атомная теплоемкость при постоянном объеме, определяемая из уравнения (9) при  $T = 298^\circ \text{K}$ . Коэффициенты  $a$ ;  $b$  и  $k$  в уравнении (9) для соединений, разлагающихся с выделением газообразного компонента, определяются из следующих выражений:

$$a = \frac{4400}{S_{298}^0}; \quad b = 298; \quad k = \frac{(2200 - 149 \cdot S_{298}^0)}{(5070 - 149 \cdot S_{298}^0)}$$

Рассчитанные значения теплоемкости при  $298^\circ \text{K}$  и  $T_{\text{пл}}$  используются затем для вывода уравнения температурной зависимости теплоемкости (предполагая, что она изменяется по линейному закону), действительного в интервале температур  $298^\circ \text{K} - T_{\text{пл}}$ . В табл. 9 представлены результаты таких расчетов.

ТАБЛИЦА 9

Уравнения теплоемкости соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  ( $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$ ),  
вычисленные по исходным данным, полученным из уравнений (8)–(10)

A <sup>III</sup>	B <sup>V</sup>			
	N	P	As	Sb
Al	—	—	$9,004 + 3 \cdot 10^{-3} T$	$10,310 + 4 \cdot 10^{-3} T$
Ga	$8,122 + 3 \cdot 10^{-3} T$	$10,180 + 2,47 \cdot 10^{-3} T^*$	$10,028 + 3 \cdot 10^{-3} T$	$10,668 + 4 \cdot 10^{-3} T$
In	$9,863 + 3 \cdot 10^{-3} T$	$10,180 + 4 \cdot 10^{-3} T$	$10,530 + 4 \cdot 10^{-3} T$	$11,804 + 2 \cdot 10^{-3} T$

\* Скорректировано по сравнению с уравнением, приведенным в работах<sup>42, 47</sup> согласно данным работы<sup>73</sup>

ТАБЛИЦА 10

Уравнения теплоемкости элементарных полупроводников  
IV группы<sup>74</sup>

Элемент	Уравнение теплоемкости	Температурный интервал, °K
$\alpha$ -Sn	$5,05 + 4,80 \cdot 10^{-3} T$	273–504
C	$2,162 + 3,059 \cdot 10^{-3} T - 1,303 \cdot 10^{-5} T^2$	273–1313
Si	$5,74 + 0,617 \cdot 10^{-3} T - 1,01 \cdot 10^{-5} T^2$	273–1174
Ge	$5,94 + 0,90 \cdot 10^{-3} T - 0,59 \cdot 10^{-5} T^2$	273–713

При отсутствии термодинамических данных, необходимых для вывода уравнения температурной зависимости теплоемкости соединений  $A^{III}B^V$  указанным методом, такое уравнение может быть получено суммированием уравнений теплоемкостей для соответствующих элементарных полупроводников (см. табл. 3).

В табл. 10 приведены уравнения теплоемкости для элементарных полупроводников IV группы, являющиеся исходными данными для оценки теплоемкостей соединений  $A^{III}B^V$ . Результаты такой оценки представлены в табл. 11.

Как показывают данные, приведенные в табл. 12, значения теплоемкости соединений  $A^{III}B^V$ , рассчитанные по предлагаемой методике Ландия, хорошо совпадают с экспериментально определенными величинами. Данные, вполне достаточные для приближенных расчетов, получаются также методом суммирования уравнений теплоемкостей соответствующих элементарных полупроводников IV группы (см. табл. 12).

# VI. ЭНТАЛЬПИЯ, ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕПЛОТА АТОМИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

Энтальпия образования соединения является важнейшим параметром, связанным со многими физико-химическими величинами. Количество экспериментальных работ, посвященных определению энтальпии соединений  $A^{III}B^V$ , особенно разлагающихся, невелико.

Энтальпия образования  $InSb$  определена достаточно точно с помощью оловянного калориметра <sup>27, 76</sup>, прямым сплавлением <sup>77</sup> методом ЭДС и сплавлением в калориметрической бомбе <sup>81, 82</sup>. Энтальпия  $GaSb$  определялась калориметрически <sup>27</sup> и методом ЭДС <sup>80, 83</sup>.

Определение энтальпии разлагающихся полупроводниковых соединений является сложной экспериментальной задачей. Для  $InAs$  эту величину определяли колориметрически <sup>27, 80</sup> и из масс-спектрометрических данных <sup>84, 85</sup>. Для  $GaAs$  значения энтальпии образования получены из масс-спектрометрических данных <sup>86</sup>, из термохимических исследований транспортных реакций переноса соединения <sup>87</sup> и методом ЭДС <sup>80</sup>.

Энтальпию образования  $InP$  определяли из данных по температурной зависимости давления диссоциации <sup>88, 89</sup> из масс-спектрометри-

ТАБЛИЦА 11

Уравнения теплоемкости полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ , вычисленные суммированием уравнений теплоемкостей элементарных полупроводников IV группы

	$B^V$			
	N	P	As	Sb
B	$4,324+6,418 \cdot 10^{-3}T-2,606 \cdot 10^5 T^{-2}$	$7,902+3,676 \cdot 10^{-3}T-2,313 \cdot 10^5 T^{-2}$	$8,402-2,959 \cdot 10^{-3}T-1,893 \cdot 10^5 T^{-2}$	$7,212+7,859 \cdot 10^{-3}T-1,303 \cdot 10^5 T^{-2}$
Al	$7,902+3,676 \cdot 10^{-3}T-2,313 \cdot 10^5 T^{-2}$	$11,480+1,234 \cdot 10^{-3}T-2,020 \cdot 10^5 T^{-2}$	$11,680+1,520 \cdot 10^{-3}T-1,60 \cdot 10^5 T^{-2}$	$10,790+5,417 \cdot 10^{-3}T-1,010 \cdot 10^5 T^{-2}$
Ga	$8,402+3,959 \cdot 10^{-3}T-1,893 \cdot 10^5 T^{-2}$	$11,680+1,520 \cdot 10^{-3}T-1,60 \cdot 10^5 T^{-2}$	$11,880+1,80 \cdot 10^{-3}T-1,48 \cdot 10^5 T^{-2}$	$10,990+5,70 \cdot 10^{-3}T-0,590 \cdot 10^5 T^{-2}$
In	$7,212+7,859 \cdot 10^{-3}T-1,303 \cdot 10^5 T^{-2}$	$9,24+4,54 \cdot 10^{-3}T$	$10,990+5,70 \cdot 10^{-3}T-0,59 \cdot 10^5 T^{-2}$	$10,10+9,60 \cdot 10^{-3}T$

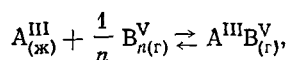
ТАБЛИЦА 12

**Сравнение экспериментальных и рассчитанных стандартных теплоемкостей  
полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  (кал/моль·град)**

Соединение	Экспериментальные значения	Ссылки на литературу	Рассчитано по данным табл. 9		Рассчитано по данным табл. 11	
			Результат	Расхождение с эксперимент. значением	Результат	Расхождение с эксперимент. значением
BN	5,61	35	—	—	3,21	—2,40
AlN	7,79	36	—	—	6,40	—1,39
GaN	—	—	—	—	7,15	—
InN	—	—	—	—	8,08	—
BP	—	—	—	—	6,40	—
AlP	—	—	—	—	9,57	—
GaP	10,43	66	10,92	+0,49	10,32	—0,11
InP	11,30	66	11,37	+0,07	11,08	—0,22
BA <sub>s</sub>	—	—	—	—	7,15	—
AlAs	—	—	9,90	—	10,32	—
GaAs	11,05	69	10,92	+0,13	11,08	+0,03
InAs	11,42	69	11,72	+0,30	12,03	+0,61
BSb	—	—	—	—	8,08	—
AlSb	11,07	75	11,50	+0,43	11,26	+0,19
GaSb	11,38	67	11,88	+0,50	12,02	+0,64
InSb	12,30	68	12,40	+0,10	12,96	+0,66

ческих данных<sup>86</sup>, а также путем сплавления<sup>82</sup> и сжигания в калориметрической бомбе<sup>90</sup>. Для GaP значение энтальпии образования впервые было получено в работе<sup>91</sup> из данных температурной зависимости давления диссоциации соединения. Другое значение в аналогичном исследовании было получено Джонстоном<sup>92</sup>. Работа<sup>90</sup> содержит данные, полученные при сжигании соединения в калориметрической бомбе. В последних работах, посвященных определению энтальпии образования GaP, использовались методом ЭДС<sup>93, 94</sup> и калориметрические измерения<sup>95</sup>. Энтальпию образования BP определяли калориметрическими измерениями при получении BF<sub>3</sub> взаимодействием BP с газообразным F<sub>2</sub><sup>96</sup>.

Реннер<sup>40</sup> вычислил энтальпии образования соединений  $A^{III}B^V$  по реакциям:



пользуясь величинами скрытой теплоты плавления, энтальпии диссоциации элементов и их теплоемкостями<sup>36, 57</sup>.

Изобарно-изотермические потенциалы образования  $\Delta Z_{298}^0$  соединений могут быть вычислены по известным значениям их энтальпий  $\Delta H_{298}^0$  и энтропий  $\Delta S_{298}^0$  образования:

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \text{ ккал/моль} \quad (11)$$

Для соединений  $A^{III}B^V$ , паровая фаза которых состоит практически только из компонента  $B^V$ , изобарно-изотермический потенциал для данной температуры  $\Delta Z_T^0$  может быть вычислен из экспериментально определенного значения давления диссоциации соединения при этой же температуре:

$$\Delta Z_T^0 = -\frac{RT}{x} \ln p_{B_x^V} \quad (12)$$

где  $p_{B_x^V}$  — давление диссоциации соединения при температуре  $T$ .



Энтальпии образования соединений  $A^{III}B^V$ , ккал/моль

Соединение	T°, K	Реакции			
		$A_{(ТВ)} + \frac{1}{2} B_2 (r) = AB_{(ТВ)}$	$A_{Ж} + \frac{1}{2} B_2 (r) = AB_{(ТВ)}$	$A_{(ТВ)} + \frac{1}{4} B_4 (r) = AB_{(ТВ)}$	$A_{Ж} + \frac{1}{4} B_4 (r) = AB_{(ТВ)}$
BN	298	60,0 <sup>97</sup> ; 61,0 <sup>98</sup>	—	—	—
AlN	298	63,0 <sup>97</sup> ; 76,5 <sup>99</sup>	—	—	—
		75,6 ± 4 <sup>100</sup>	—	—	—
GaN	298	25 ± 0,5 <sup>101</sup>	—	—	—
InN	298	4,6 <sup>101</sup>	—	—	—
BP <sub>(куб)</sub>	298	27,6 ± 1,1 * <sup>96</sup>	—	—	—
		19,9 <sup>102</sup> ;	—	—	—
		29 ± 2 <sup>103</sup>	—	—	—
		59,1 ± 0,8 <sup>106</sup>	—	—	—
AlP	298	27,8 <sup>104</sup>	—	—	—
GaP	298	42,75 <sup>105</sup>	44,38 <sup>73</sup>	32,6 ± 1,5 <sup>84</sup>	29,1 <sup>90</sup> ; 24,4 <sup>93</sup>
	1000	—	43,82 <sup>73</sup>	—	29,0 <sup>94</sup> ; 24,9 <sup>95</sup>
	1500	—	42,89 <sup>73</sup>	—	—
InP	298	—	—	—	29,66 <sup>73</sup>
	1000	—	30,2 <sup>86</sup>	39,4 ± 0,5 <sup>86</sup>	21,54 <sup>90</sup>
			41,5 <sup>107</sup>	30,2 <sup>10</sup>	25,8 <sup>107</sup> ; 25,4 <sup>86</sup> ;
			—	—	26,0 ± 3,6 <sup>89</sup>
BA <sub>s</sub>	298	29,9 <sup>104</sup>	—	—	—
AlAs	298	13,4 <sup>104</sup>	—	—	—
GaAs	298	39,3 <sup>86</sup>	44,4 <sup>87</sup>	20,4 <sup>86</sup> ; 26,3 <sup>107</sup>	—
		44,6 <sup>107</sup>	—	—	28,9 <sup>87</sup>
		44,4 ± 1,5 <sup>34</sup>	45,0 <sup>107</sup>	26,3 ± 0,75 <sup>34</sup>	22,5 <sup>28</sup>
	1000	—	35,0 <sup>108</sup>	—	27,0 <sup>107</sup> ; 22,1 <sup>86</sup>
	1000—1280	—	41,1 <sup>84</sup> ; 40,0 <sup>107</sup>	—	—
TnAs	1000	—	39,0 ± 2,5 <sup>108</sup>	—	26,0 <sup>84</sup> ; 22,5 <sup>107</sup>
		—	—	—	22,0 <sup>108</sup>
GaSb	900	—	41,0 <sup>84</sup>	—	25,5 <sup>84</sup>
InSb	930	—	7,78 <sup>81</sup>	—	—

\* Рассчитано по реакции взаимодействия BP с F<sub>2</sub>.

В табл. 13 представлены значения энтальпии образования соединений  $A^{III}B^V$ , определенные экспериментально и вычисленные по уравнениям (11) и (12).

Теплота атомизации — важный параметр, отражающий величину химической связи в полупроводниковом соединении, и хорошо коррелирующий с его электрическими и термодимическими свойствами<sup>109, 110</sup>.

В работе<sup>110</sup> рассмотрены три возможные идеализированные схемы химических связей в соединениях  $A^{III}B^V$ . Атомы элементов III Б подгруппы имеют по три электрона при конфигурации  $s^2p^1$  на внешней незаполненной оболочке. У атомов элементов VB подгруппы — по пять электронов при конфигурации  $s^2p^3$ . В случае ковалентной связи атом V группы отдает один электрон атому III группы так, что ионы  $V^+$  и  $III^-$  имеют каждый по четыре валентных электрона. Электроны, располагаясь в конфигурации  $sp^3$ , образуют тетраэдрические связи подобно алмазу. Но между атомами будет еще существовать и электростатическое притяжение. В случае нейтральной (атомной) связи<sup>111</sup> все атомы сохра-

ТАБЛИЦА 14

Теплота атомизации (ккал/моль) элементов  $A^{III}$ ,  $B^V$  и полупроводников IV группы

Элемент	$\Delta H_{ат}^0$	Ссылки на литературу	Элемент	$\Delta H_{ат}^0$	Ссылки на литературу
B <sub>(тв)</sub>	107,5	119	As <sub>(тв)</sub>	69,0	121
Al <sub>(тв)</sub>	75,0	120	Sb <sub>(тв)</sub>	62,0	121
Ga <sub>(тв)</sub>	66,0	120	Si <sub>(тв)</sub>	89,0	120
In <sub>(тв)</sub>	58,2	120	Ge <sub>(тв)</sub>	78,4	119
N <sub>(г)</sub>	113,7	121	$\alpha - Sn$ <sub>(тв)</sub>	70,0	121
P <sub>(тв)</sub>	75,2	120	C <sub>(тв)</sub>	138,0	63

ТАБЛИЦА 15

Теплота атомизации (ккал/моль) соединений  $A^{III}B^V$

Соединение	Экспериментальные значения		Данные, полученные суммированием $\Delta H_{ат}^0$ элементарных полупроводников		Расхождение, %
	$-\Delta H_{298}^0, AB$	$-\Delta H_{ат}^0, AB$	Сумма $\Delta H_{ат}^0$ C, Si, Ge и $\alpha - Sn$	$\Delta H_{ат}^0, AB$	
BN	60,0 <sup>97</sup>	281,2	2C	276,0	-1,8
AlN	63,0 <sup>97</sup>	251,7	C + Si	227,0	-9,8
GaN	25,0 <sup>101</sup>	204,1	C + Ge	216,4	+5,4
InN	4,6 <sup>101</sup>	176,5	C + $\alpha - Sn$	208,0	+10,8
BP	27,6 <sup>96</sup>	210,3	Si + C	228,0	+7,9
AlP	—	—	2Si	178,0	—
GaP	24,4 <sup>84</sup>	165,6	Si + Ge	167,4	+1,1
InP	22,3 <sup>107</sup>	155,7	2Ge	156,8	+0,7
BA <sub>s</sub>	—	—	Ge + C	216,4	—
AlAs	—	—	Ge + Si	167,4	—
GaAs	17,7 <sup>107</sup>	152,7	2Ge	156,8	+2,6
InAs	14,8 <sup>27</sup>	151,0	Ge + $\alpha - Sn$	148,4	-1,7
BSb	—	—	$\alpha - Sn$ + C	208,0	—
AlSb	—	—	$\alpha - Sn$ + Si	159,4	—
GaSb	9,9 <sup>27</sup>	137,9	$\alpha - Sn$ + Ge	148,0	+7,5
InSb	8,2 <sup>79</sup>	128,4	2 $\alpha - Sn$	140,0	+9,0

няют свои валентные электроны, между атомами не существует разницы в заряде. В случае ионной связи вследствие передачи трех электронов от атома  $A^{III}$  к атому  $B^V$  происходит образование ионов  $III^{+3}$  и  $V^{-3}$  со сферическими заполненными оболочками.

Фольберт<sup>25</sup> показал, что в соединениях  $A^{III}B^V$  наблюдается ковалентная связь со значительной долей ионной составляющей. Вследствие дополнительного вклада ионной составляющей  $A^{III}B^V$  имеют более прочную связь, чем элементы IV группы<sup>10</sup>.

Вопрос о различных эмпирических и теоретических методах оценки степени ионности и величин эффективных зарядов рассматривается в обзорах Маделунга<sup>113</sup>, Хилсума и Роуз-Инса<sup>18</sup>, а также в работах Сюше<sup>114</sup> и Сыркина с соавторами<sup>115</sup>. Значения эффективных зарядов и ионной составляющей энергии связи для фосфидов, арсенидов и антимонидов алюминия, галлия и индия, полученные по картам электронной плотности, приведены в работах Сироты с соавторами<sup>116–118</sup>.

Теплота атомизации  $\Delta H_{ат.}^{0,AB}$  представляет собой сумму энтальпии образования  $\Delta H_{298}^{0,AB}$  соединения из атомов и тепловых эффектов перехода его компонентов в газообразное состояние  $\Delta H_r^{0,A}$ ,  $\Delta H_r^{0,B}$

$$\Delta H_{ат.}^{0,AB} = \Delta H_{298}^{0,AB} + \Delta H_r^{0,A} + \Delta H_r^{0,B} \quad (13)$$

Так как теплота атомизации, как показано экспериментально<sup>109</sup>, мало изменяется с температурой и не нуждается в приведении к стандартному состоянию, то для оценки ее у соединений  $A^{III}B^V$  может быть использован аддитивный метод, ранее использовавшийся для оценки других термохимических констант (скрытой теплоты плавления, энтропии и теплоемкости), метод суммирования  $\Delta H_{ат.}^0$  элементарных полупроводников. Для этого можно воспользоваться данными, приведенными в табл. 14.

В табл. 15 приведены экспериментальные и расчетные значения теплот атомизации полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ .

Из данных табл. 15 видно, что величина расхождения между экспериментальными и вычисленными по методу аддитивности значениями теплот атомизации соединений  $A^{III}B^V$  не превышает 11%, а среднее расхождение составляет 5,3%. Для ряда приближенных расчетов такая точность вполне достаточна.

## VII. ДАВЛЕНИЕ ПАРА

Для управления технологией синтеза и выращивания монокристаллов разлагающихся соединений  $A^{III}B^V$  необходимо знание величин давлений насыщенного пара летучих компонентов этих соединений при различных температурах, вплоть до точки их плавления. Исследование давления насыщенного пара таких соединений имеет свои специфические особенности.

Характер фазовых равновесий в двухкомпонентных системах более сложен по сравнению с однокомпонентными системами, что затрудняет как измерение давления насыщенного пара  $p$ , так и оценку достоверности полученных результатов. Для твердых или жидких образцов, находящихся в равновесии с паром летучего компонента, число степеней свободы, определенных по правилу Гиббса, равно двум, т. е.  $p=f(T, x)$ . Для твердых образцов эта зависимость действительно в области темпе-

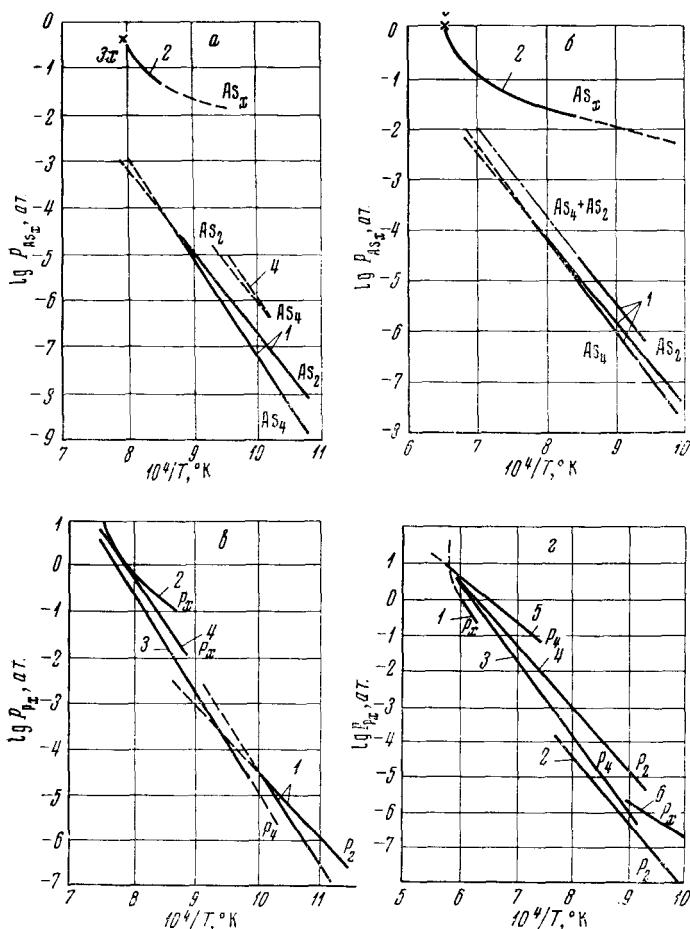


Рис. 8. Давление диссоциации некоторых соединений  $A^{III}BV$ : а — арсенид индия и б — арсенид галлия (1 — по данным работ <sup>84, 86</sup>; 2 — по данным работы <sup>44</sup>; 3 — равновесное давление пара мышьяка в точке плавления соединения <sup>41</sup> и 4 — по данным работы <sup>40</sup>); в — фосфид индия (1 — по данным работ <sup>84, 86</sup>; 2 — по данным работы <sup>92</sup>; 3 — по данным работы <sup>44</sup> и 4 — по данным работ <sup>88, 89</sup>) и г — фосфид галлия (1 — по данным работы <sup>44</sup>; 2 — по данным работы <sup>92</sup>; 3 и 4 — по данным работы <sup>73</sup>; 5 — по данным работы <sup>91</sup> и 6 — по данным работы <sup>127</sup>)

ратуру ниже линии солидус, а для жидких — выше линии ликвидус, соответствующей диаграммы состояния. В частном случае анализируемые образцы могут иметь стехиометрический состав. Это условие приводит к моновариантной системе, где  $p=f(T)$ .

При перегреве твердого образца выше линии солидус или охлаждении жидкого образца ниже линии ликвидус, в системе появляется третья фаза. В таком равновесии, подробно проанализированном в работе <sup>122</sup>, число степеней свободы равно единице, т. е.  $p=f(T)$  при  $x=\text{const}$  или  $p=f(x)$  при  $T=\text{const}$ . В частном случае, когда составы расплава и твердой фазы соответствуют стехиометрическому, появляется дополнительное условие и система становится невариантной. Тогда определенное при температуре плавления давление насыщенного пара летучего компонента носит однозначный характер.

Газовая фаза в частях системы, находящихся при различных температурах, имеет различный состав в результате протекающих во взаимно противоположных направлениях процессов диссоциации молекул (под действием температуры) и ассоциации атомов (под действием давления) паровой фазы<sup>88</sup>. Это затрудняет проведение расчетов по уравнению Менделеева — Клапейрона, учитывающих молекулярный вес паровой фазы. Экспериментальное определение давления пара разлагающихся полупроводниковых соединений осложняется многими факторами. К ним относятся высокие температуры и давления, а также агрессивность пара и расплавов исследуемых соединений по отношению к большинству применяемых в настоящее время материалов. Обзор экспериментальных методов определения давления пара многих разлагающихся полупроводниковых соединений, в том числе соединений  $A^{III}B^V$ , приведен в работе Нашельского<sup>123</sup>.

В случае невозможности определения давления пара разлагающихся полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  экспериментальными методами искомые значения могут быть оценены приближенно, из термохимических данных по уравнению (12). Такого рода расчеты были выполнены в ряде работ<sup>40, 42, 49, 73</sup>. Данные о температурной зависимости давления насыщенного пара летучего компонента получают в виде графиков в координатах  $\lg p_{B^V} - 1/T$  (рис. 8) или уравнений типа:

$$\lg p_{B^V} = -\frac{A}{T} + B \quad (14)$$

В табл. 16 для арсенидов и фосфидов приведены значения коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения (14).

Отметим, что давление диссоциации  $\text{InSb}$  и  $\text{GaSb}$  очень мало<sup>84, 86</sup>. В работе<sup>125</sup> эффузионным методом с использованием радиоактивных изотопов было измерено давление насыщенных паров  $\text{Sb}$  и  $\text{InSb}$  над  $\text{InSb}$ . В работе<sup>126</sup> методом «точки росы» измерено давление насыщенных паров  $\text{Sb}$  над сплавами  $\text{GaSb}$  различного состава.

Анализ данных, относящихся к термохимическим свойствам полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ , свидетельствует о закономерном их из-

ТАБЛИЦА 16

Экспериментальные значения температурной зависимости давления диссоциации арсенидов и фосфидов  $A^{III}B^V$  (атм.)

Соединение	Молекулярный состав пара	Значения постоянных в уравнении 14		Интервал температур, °К	Равновесное давление пара компонента $B^V$ в точке плавления соединения		
		$A$	$B$				
$\text{InAs}$	$\text{As}_2$	18,840	24,00	911—1195	109	0,33	11
	$\text{As}_4$	22,725	27,25				
$\text{GaAs}$	$\text{As}_2$	17,340	9,86	950—1200	109	0,9 ~1,0	11 44
	$\text{As}_4$	19,320	24,66				
$\text{InP}$	$\text{P}_2$	14,850	10,32	775—900	109	~21	44
		21,300	16,84				
	$\text{P}_4$	23,000	21,00	973—1318	89	~40	88
		19,200	13,80	1123—1243	88		
$\text{GaP}$	$\text{P}_2$	13,650	6,90	973—1073	127	~20 ~35	12 44
		18,870	13,60	1054—1278	92		
	$\text{P}_4$	12,510	8,167	1350—1678	91		

менении в зависимости от молекулярного веса соединений. Параметры решетки, теплоемкость, стандартная энтропия возрастают с увеличением молекулярного веса соединений в изоэлектронных рядах. Температура, скрытая теплота и энтропия плавления, энтальпия реакции образования и теплота атомизации уменьшаются при увеличении молекулярного веса соединений в изоэлектронных рядах.

Установленные закономерности соответствуют изменению характера и сил химической связи в соединениях  $A^{III}B^V$ <sup>124, 128</sup> с изменением положения составляющих компонентов в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Горюнова, Сложные алмазоподобные полупроводники, «Советское радио», М., 1968.
2. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, М., 1962.
3. С. А. Погодин, С. А. Дубинский, Изв. сект. физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 17, 204 (1949).
4. T. S. Liu, E. A. Peretti, Trans. (ASM), 44, 539 (1952).
5. T. S. Liu, E. A. Peretti, Там же, 45, 677 (1953).
6. Дж. ван ден Бумгард, К. Шол, в сб. Новые полупроводниковые материалы, Металлургиздат, М., 1964, стр. 35.
7. M. Shafer, K. Weiser, J. Phys. Chem., 61, 1424 (1957).
8. Г. Г. Уразов, ЖРФХО, 51, 461 (1919).
9. Г. Г. Уразов, Изв. инст. физ.-хим. анал., 1, 461 (1921).
10. J. G. Greenfield, R. L. Smith, Trans. AIME, 203, 351 (1955).
11. W. Köster, B. Z. Thoma, Metallk., 46, 291 (1955).
12. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский, В. Н. Вигдорович, Д. Д. Боканова, ЖФХ, 38, 501 (1964).
13. Р. Холл, в сб. Технология полупроводниковых соединений, «Металлургия», М., 1967, стр. 39.
14. M. J. Rubenstein, J. Electrochem. Soc., 109, 65 с. (1962).
15. К. Е. Миронов, Л. А. Борисова, в сб. Соединения переменного состава, «Химия», Л., 1969, стр. 387.
16. D. Effer, P. J. Etter, J. Phys. Chem. Solids, 25, 451 (1964).
17. M. E. Straumanis, C. D. Kim, Acta crystal., 19, 256 (1965).
18. Ч. Хилсум, А. Роуз-Иннес, Полупроводники типа  $A^{III}B^V$ , ИЛ, М., 1963.
19. Ф. А. Скрейнемакерс, Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия, ИЛ, М., 1948.
20. А. Финдлей, Правило фаз и его применение, ГОНТИ, М.—Л., 1935.
21. Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, ОНТИ, Л., 1936.
22. А. А. Бочвар, Металловедение, Металлургиздат, М., 1956 (5-е изд.).
23. В. Н. Вигдорович, ЖФХ, 36, 332 (1962).
24. А. Н. Крестовников, В. Н. Вигдорович, Труды I межвуз. конф. по чистым металлам, металлическим соединениям и полупроводниковым материалам, Металлургиздат, М., 1959.
25. О. Фольберт, см.<sup>6</sup>, стр. 5.
26. C. Wagner, Acta Metal., 6, 309 (1958).
27. W. Schottky, M. Bever, Там же, 6, 320 (1958).
28. Л. Виланд, см.<sup>13</sup>, стр. 23.
29. А. Я. Нашельский, Л. И. Марина, В. Б. Уфимцев, Изв. АН СССР, неорг. матер., 4, 773 (1968).
30. В. Б. Уфимцев, В. Н. Вигдорович, А. Н. Крестовников, ЖФХ, 41, 2041 (1967).
31. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 13, 11 (1943).
32. Д. С. Каменецкая, в сб. Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, М., 1949, стр. 113.
33. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева, Жидкие полупроводники, «Наука», М., 1967.
34. C. D. Thurmond, J. Phys. Chem., 26, 785 (1965).
35. R. H. Wentorf, Там же, 26, 956 (1957).
36. О. Кубашевский, Л. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954 (перевод 1-го издания).
37. Б. Гращенко, В. Даровский, А. Жанд Жьен, в сб. Труды ВАМИ, 1937, № 16, 90.

38. В. А. Преснов, М. А. Кривов, В. Н. Вертопрахов, А. Т. Григорьев, в сб. Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 127.
39. H. Welker, *Naturforsch.*, **8a**, 249 (1953).
40. Т. Реннер, см.<sup>6</sup>, стр. 51.
41. O. G. Folberth, *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 295 (1958).
42. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский, С. В. Якобсон, в сб. Научные труды Гиредмета, «Металлургиздат», М., **13**, 212 (1964).
43. Ч. Фрош, Л. Дерик, см.<sup>6</sup>, стр. 185.
44. Д. Рихман, см.<sup>13</sup>, стр. 41.
45. Я. А. Угай, Л. А. Битюцкая, Л. Ф. Гурза, Изв. АН СССР, неорг. матер., **2**, 1944 (1966).
46. К. Бегнер, К. Шмироус, Чехосл. физ. журн., **5**, 546 (1955).
47. В. Н. Вигдорович, А. Я. Нашельский, Л. И. Марина, Н. Я. Захарова, см.<sup>42</sup>, **10**, 264 (1963).
48. А. Н. Крестовников, В. Н. Вигдорович, в сб. Металлургия и технология цветных металлов, Металлургиздат, М., 1960, стр. 421.
49. В. Н. Вигдорович, А. Н. Крестовников, Рефераты докладов и сообщений VIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, секция металлов и сплавов, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 96.
50. В. М. Глазов, А. Н. Крестовников, Тезисы докладов 2-й научно-техн. конф. МИС и С, М., 1965, стр. 203.
51. Б. Т. Мелех, С. А. Семенович, ЖФХ, **42**, 672 (1968).
52. В. М. Глазов, Лю Чжень-юань, Ж. неорг. химии, **7**, 582 (1961).
53. Г. А. Калюжная, И. К. Полушина, Д. Н. Третьяков, Там же, **9**, 1497 (1964).
54. D. Richman, E. F. Hockings, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 462 (1965).
55. В. М. Глазов, Г. Л. Малютин, Ж. неорг. химии, **8**, 1921 (1963).
56. B. N. Honlett, S. Misra, M. B. Bever, *Trans. AIME*, **230**, 1367 (1964).
57. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамоковский, Д. Т. Ченцова, В. И. Анвер, Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М., 1949.
58. М. В. Мальцев, Рентгенография металлов, Металлургиздат, М., 1952.
59. Ф. Виллиамс, Р. Руэрвейн, см.<sup>6</sup>, стр. 256.
60. A. A. Addamiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1537 (1960).
61. Г. В. Озолиньш, Г. К. Аверкиев, А. Ф. Иевиньш, Н. А. Горюнова, Кристаллография, **7**, 850 (1960).
62. G. Giesecke, H. Pfister, *Acta crystal.*, **11**, 369 (1958).
63. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
64. А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Туляницкий, А. Я. Фишер, Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, Металлургиздат, М., 1963.
65. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 34, 1961.
66. А. Ф. Демиденко, автореферат канд. диссерт., МИС и С, М., 1969.
67. Н. М. Кочеткова, Т. Н. Резухина, в сб. Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 34.
68. N. H. Nachtrieb, N. Clement, *J. Phys. Chem.*, **62**, 876 (1958).
69. U. Piesbergen, *Naturforsch.*, **18a**, 141 (1963).
70. K. K. Kelly, U. S. Bur. Min. Bull., Washington, 1934, № 374.
71. А. Н. Крестовников, В. Н. Вигдорович, Химическая термодинамика, Металлургиздат, М., 1962.
72. Н. А. Ландия, ЖФХ, **25**, 927 (1951).
73. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский, Б. А. Сахаров, Там же, **42**, 3038 (1968).
74. В. Г. Агеенков, Я. Я. Михин, Металлургические расчеты, Металлургиздат, М., 1962.
75. У. Б. Пирсон, ЖВХО им. Менделеева, **5**, 493 (1960).
76. O. J. Kleppa, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 897 (1955).
77. A. Schneider, U. Klotz, *Naturwiss.*, **46**, 141 (1959).
78. Я. И. Герасимов, А. В. Никольская, В. А. Гейдрих, ДАН, **130**, 5 (1960).
79. J. Terpilowski, W. Trzebiatowski, *Bull. PAN. Ser. chim.*, **8**, 95 (1960).
80. Н. Н. Сирота, Н. Н. Юшкевич, в сб. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, «Наука и техника», Минск, 1965, стр. 122.
81. С. Н. Гаджиев, К. А. Шарифов, ДАН, **136**, (1961).
82. К. А. Шарифов, С. Н. Гаджиев, Тезисы II Всес. совещ. по полупроводниковым соединениям, Изд. АН СССР, Л., 1961, стр. 15.
83. А. Аббасов, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, В. И. Васильев, ДАН, **156**, 6 (1964).

84. P. Goldfinger, M. Jennehomme, in *Adv. in Mass-Spectrometry*, Pergamon, London, 1959, стр. 254.
85. H. B. Gutbier, *Naturforsch.*, **16a**, 268 (1961).
86. J. Von Drowart, P. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **55**, 721 (1958).
87. V. J. Silvestry, V. J. Lyons, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 963 (1962).
88. А. Я. Нашельский, В. З. Островская, С. В. Якобсон, *ЖФХ*, **38**, 891 (1964).
89. К. Вейсер, см.<sup>8</sup>, стр. 46.
90. Е. Н. Ермоленко, Н. Н. Сирота, см.<sup>80</sup>, стр. 128.
91. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский, С. В. Якобсон, *ЖФХ*, **36**, 1086 (1962).
92. W. D. Johnston, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 117 (1963).
93. А. С. Аббасов, К. Н. Мамедов, Д. И. Сулейманов, *Изв. АН Азерб. ССР, сер. ФМТН*, **1967**, № 3—4, 45.
94. А. С. Аббасов, К. Н. Мамедов, Д. И. Сулейманов, в сб. *Химическая связь в кристаллах*, «Наука и техника», Минск, **1**, 133 (1969).
95. А. Ф. Демиденко, А. Н. Жилова, *ЖФХ*, **42**, 1019 (1968).
96. P. Gross, C. Hauman, T. C. Stuart, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2628 (1969).
97. P. O. Schissel, W. S. Williams, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **4**(2), 139 (1959).
98. A. S. Dvorkin, D. J. Sasmor, E. K. van Artsdalen, *J. Chem. Phys.*, **21**, 354 (1953).
99. C. A. Neugebauer, J. L. Margrave, *Ztschr. anorg. algem. Chem.*, **290**, 82 (1957).
100. A. D. Mah, E. G. King, W. W. Weller, A. I. Christensen, U. S. Bur. Min. R. J., **1961**, p. 5716.
101. H. Hahn, R. J. J. Ztschr. Anorg. Algem. Chem., **244**, 111 (1940).
102. B. D. Stone, F. V. Williams, R. A. Ruchrwein, G. B. Skinner, in *Ultra-purification of Semiconductors. Materials*, Mac Millan, N. Y., 1962, стр. 105.
103. W. Kischio, *Ztschr. anorg. algem. Chem.*, **349**, 151 (1967).
104. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский, Б. А. Сахаров, см.<sup>84</sup>, стр. 234.
105. C. D. Thurmond, C. J. Frosch, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 184 (1964).
106. I. J. Gardner, *J. Inorg. Chem.*, **8**, 1187 (1969).
107. B. Stone, D. Hill, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 282 (1960).
108. H. B. Gutbier, *Naturforsch.*, **14a**, 32 (1959).
109. П. Голдфингер, в сб. *Полупроводниковые соединения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>*, «Металлургия», М., 1967, стр. 682.
110. E. Moser, W. B. Pearson, в книге *Progress in Semiconductors*, Willey, N. Y., 1960, **5**, 103.
111. J. C. Slater, G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **54**, 1498 (1954).
112. H. Welker, *Naturforsch.*, **15a**, 425 (1960).
113. О. Маделунг, *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп*, «Мир», М., 1967.
114. J. P. Suchet, *Ann. Chim.*, **10**, 517 (1965).
115. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, *Ж. структ. химии*, **8**, 178 (1967).
116. Н. Н. Сирота, см.<sup>80</sup>, стр. 12.
117. Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович, *ДАН*, **136**, 660 (1961).
118. Н. Н. Сирота, Е. М. Голомбов, Там же, **138**, 162 (1961).
119. F. R. Bichowsky, F. D. Rossiny, *Thermochemistry of the Chemical Substances*, N. Y., 1960.
120. U. S. Nat. Bur. Stand., circ. № 500, *Selected Values of chemical thermodynamic properties*, Washington, 1952.
121. L. Brever, in *Electronic Structure and Alloy chemistry of the transition elements*, Intersci. Publ., N. Y., 1963, стр. 222.
122. В. Н. Вигдорович, А. Я. Нашельский, *ДАН*, **144**, 182 (1962).
123. А. Я. Нашельский Зав. лаб., **33**, 11387 (1967).
124. Н. А. Горюнова, *ЖВХО им. Менделеева*, **5**, 522 (1960).
125. Ан. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, А. С. Поляков, *Ж. неорг. химии*, **5**, 245 (1960).
126. Дж. Брайс, М. Кинг, см.<sup>13</sup>, стр. 54.
127. В. З. Голодушко, Н. Н. Сирота, см.<sup>80</sup>, стр. 125.
128. О. Фольберт, см.<sup>109</sup>, стр. 37.

Гиредмет, Москва