

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 термохимическим константам полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. Предложены приближенные методы расчета ряда термохимических 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. Энталпия, изобарно-изотермический потенциал реакций образования и теплота 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 недавно¹. 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 термохимических констант соединений типа $A^{III}B^V$ необходимо как для углубления представлений об их природе и свойствах, так и для разработки технологий и аппаратуры для их получения и изготовления из них приборов. К числу констант, знание которых требуется для решения первой задачи, относятся энталпия 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 одинаковый характер². 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.

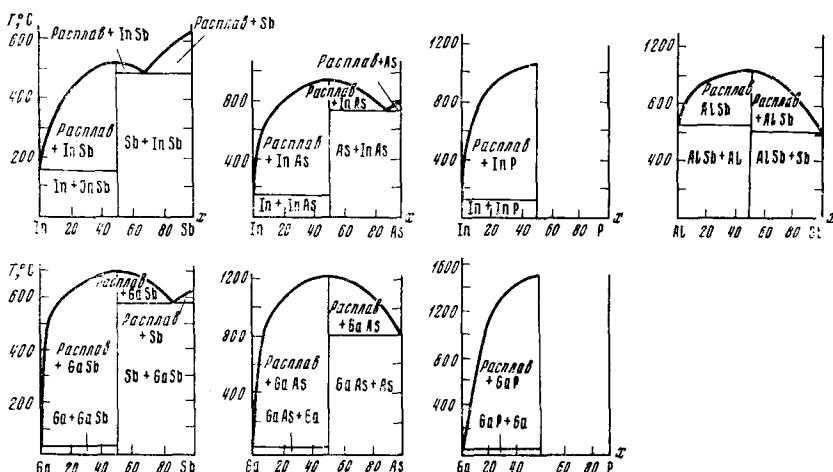


Рис. 1. Проекции диаграмм состояния некоторых систем $A^{III}—B^V$ в координатах $T—x$: In—Sb^{3,4}; In—As^{5,6}; In—P^{6,7}; Al—Sb^{8—9}; Ga—Sb^{10,11}; Ga—As^{6,12} и Ga—P^{12,14}

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 работе¹⁵.

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 B, а из областей составов 1 — избытком компонента A. 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^{16, 17}.

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 междуузлиях. 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 междуузлиях с окружением их четырьмя другими атомами того же или другого компонента и замещение атомов одного компонента другим¹⁸.

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 A — B можно представить как равновесие следующих четырех фаз: компонент $A_{(тв.)}$ — компонент $B_{(ж.)}$ — раствор компонентов

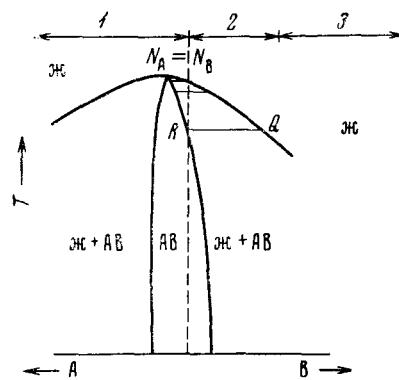


Рис. 2. Участок диаграммы состояния в области полупроводникового соединения, иллюстрирующий отклонение максимальной точки плавления от стехиометрического состава¹⁵

$A_{\text{жидк.}}$ и $B_{\text{жидк.}}$ — соединение $AB_{(\text{тв.})}$. На диаграмме состояния в координатах $p — T — x$ (где p — давление) этому равновесию соответствует четверная точка, в которой сходятся четыре линии, характеризующие соответствующие трехфазные равновесия¹⁹. Для разлагающихся соединений $A^{III}B^V$ четверная точка, по-видимому, лежит в области невысоких давлений, при температурах, близких к температуре плавления компонента A , и, соответственно, при малых содержаниях компонента B 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^{20, 21}, зависящими от характера взаимодействия компонентов A и B .

Бинарная диаграмма состояния нелетучего A и летучего B 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^{22, 23}. При дальнейшем изменении внешнего давления диаграмма перитектического типа переходит в диаграмму состояния с открытым максимумом²⁴.

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 $\text{Ga} — \text{GaP}$, 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 .

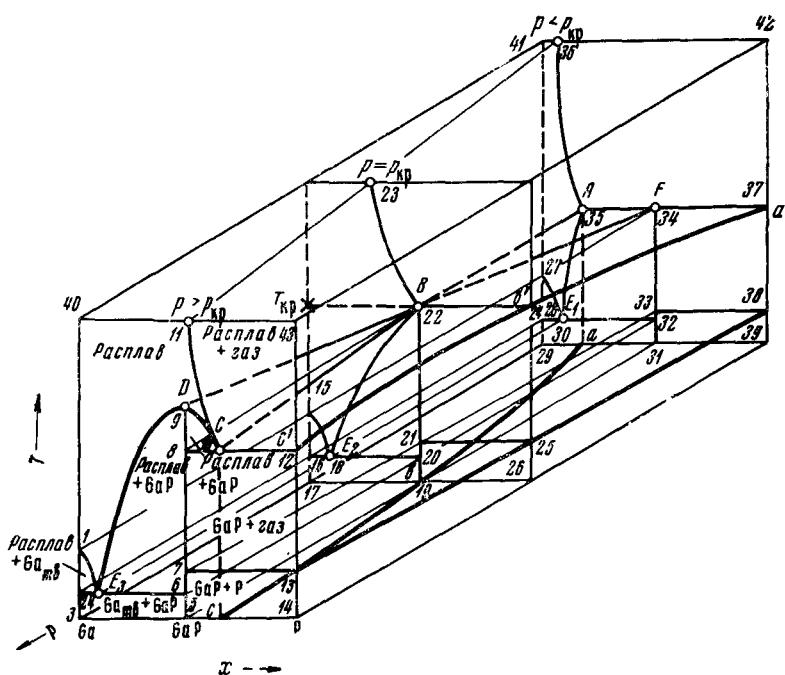


Рис. 3. Гипотетическая пространственная диаграмма состояния системы галлий — фосфор ¹²

Интересующее нас трехфазное равновесие (соединение $AB_{(тв)}$ — раствор компонента В в $A_{(жидк.)}$ — компонент $B_{(пар.)}$) изображается на пространственной диаграмме состояния линией CBA (см. рис. 3). Проекции этой линии отмечены на соответствующих координатных плоскостях: cba — на плоскости $p — x$, $c'b'a'$ — на плоскости $p — T$ и E_3D — на плоскости $T — x$.

На рис. 4 представлен ряд последовательных изобарных разрезов пространственной диаграммы состояния, выполненных Фольбертом ²⁵ для показа того, как при увеличении давления линия трехфазного равновесия, перпендикулярная плоскости $T — x$ (точки 1—5 на рис. 4a—d), меняет свое относительное положение, проходя через максимум (рис. 4, e).

Вагнером ²⁶ был рассмотрен общий случай равновесия жидкость — твердая фаза для бинарной системы, содержащей химическое соединение. При выводе уравнения кривой ликвидус (1) автор пренебрег температурной зависимостью энергии смешения ω ($\omega = \omega_{AB} - (\omega_{AA} + \omega_{BB})/2$, где ω_{AB} , ω_{AA} и ω_{BB} — энергии взаимодействия разноименных и однотипных атомов) и разницей в удельных теплоемкостях твердой и жидкой фаз химического соединения:

$$\omega = \frac{Rf}{2(x-0,5)^2} \left[\ln \frac{1}{4x(1-x)} - \frac{\Delta S_{пл}}{R} \left(\frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где $\Delta S_{пл}$ и $T_{пл}$ — энтропия и температура плавления соединения; x — атомная доля компонента В в расплаве и R — универсальная газовая постоянная.

Уравнение (1) использовали Шоттки и Бивер²⁷ для исследования InSb и GaSb. Авторы²⁷ полагали, что расплавы этих соединений представляют собой регулярные растворы, энтропия расплава принималась

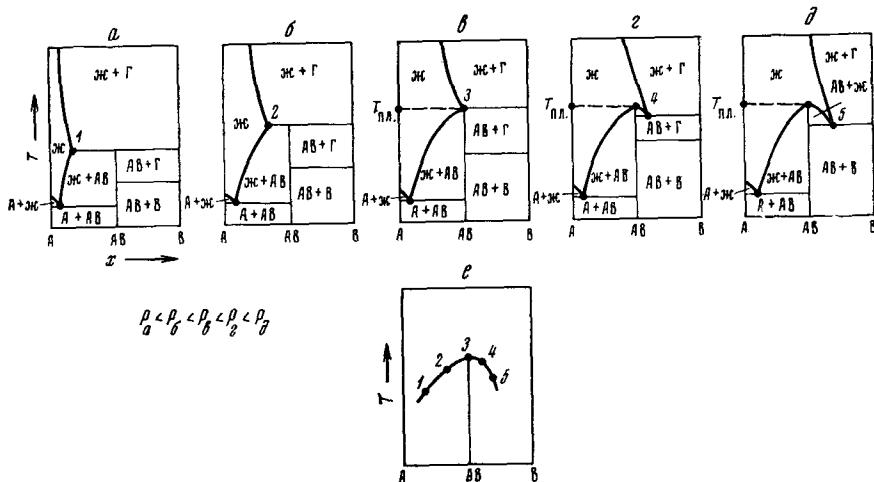


Рис. 4. Изобарные разрезы диаграммы состояния бинарной системы с трудно-летучим компонентом А и легко-летучим компонентом В, образующими полупроводниковое соединение AB: — a—d — изобарные разрезы; e — проекции сечения линии трехфазного равновесия $AB_{(тв)}$ — раствор В в А_(жидк) — В_(пар) на плоскость T — x (линия ликвидуса)²⁵

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

Виланд²⁸ применил теорию регулярных растворов к интерпретации данных о давлении пара соединений $A^{III}B^V$.

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

где: p и p_0 — давление пара четырехатомных молекул летучего компонента B^V над расплавом A^{III} , содержащим x атомных долей компонента В и над чистым жидким компонентом B^V 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 Холла¹³, расплавы $A^{III}B^V$ 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^{29, 30} 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

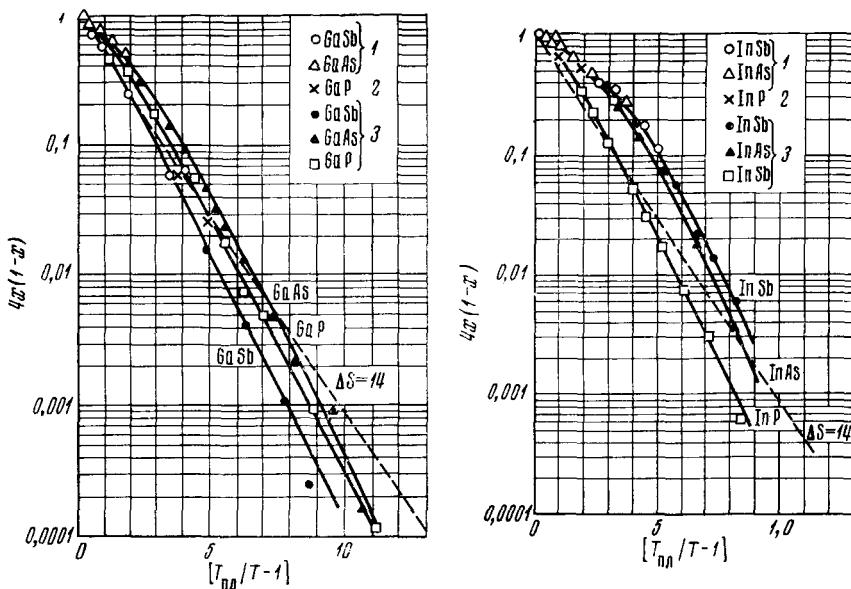


Рис. 5. Кривые растворимости GaSb, GaAs и GaP, InSb, InAs, InP (в безразмерной форме): 1 — по данным работы¹¹; 2 — по данным работы¹⁴ и 3 — по данным работы¹³

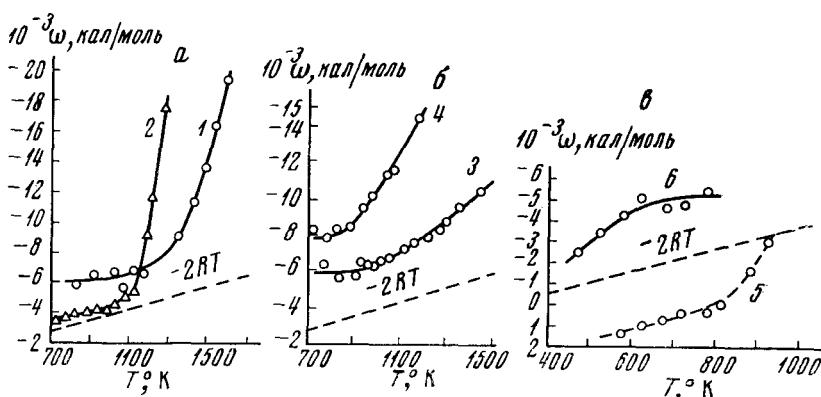


Рис. 6. Зависимости энергии смешения от температуры, рассчитанные по экспериментальным данным для кривых ликвидус систем А^{III} — В^V^{29,30}: 1 — Ga — P; 2 — In — P; 3 — Ga — As; 4 — In — As; 5 — Ga — Sb и 6 — In — Sb

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^{31,32}, в которых было показано, что в растворах, имеющих значения ω 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 работе³⁰ 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 Бивера²⁷ 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 $A^{III}B^V$ ³³. Возможно, это является одной из причин аномалии его термодинамических свойств.

Полученные в работах^{29, 30} зависимости энергии смешения от температуры не совпадают с данными работы³⁴, где эта зависимость для систем Ga—As и Ga—P является линейной, а значение ω проходит через нуль, меняя свой знак. Это, по-видимому, связано с неправильно выбранными в работе³⁴ 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 (°С) 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	—	
	~2200***	36	>1800	37	>1700	38	1065	39
Al	~1300***	40	>1350	41	1237**	6	1080	36
			1522**	42			703	11
	~1200		1500—1550	43			712	46
			1467**	14				
Ga	~1200		1062**	10	943**	4	536	3
			1045	11			525	11
			1058**	44				
			1055**	45				

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

молекулярного веса. Как было показано в работе⁴⁷ для соединений $A^{III}B^V$ подтверждается, ранее установленное для элементов периодической системы правило^{48, 49}, 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 $A^{III}B^V$ 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 Крестовников⁵⁰, определяя теплоты плавления ряда соединений $A^{III}B^V$, установили, что при замещении катиона и аниона в соединении более тяжелыми атомами, в ряду: $AlSb \rightarrow GaSb \rightarrow InSb$ и $GaAs \rightarrow InAs$ теплота плавления уменьшается.

Мелех и Семенкович⁵¹ предложили приближенный метод расчета энтропий и теплот плавления некоторых полупроводниковых соединений по известной формуле³⁶

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

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 $A^{III}B^V$

A^{III}	B^V					
	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 работе⁵¹ было установлено, что отнесение полупроводникового соединения по его поведению в точке плавления к типу полупроводник — металл (соединения типа $A^{III}B^V$, германий, кремний и др.) может служить основанием

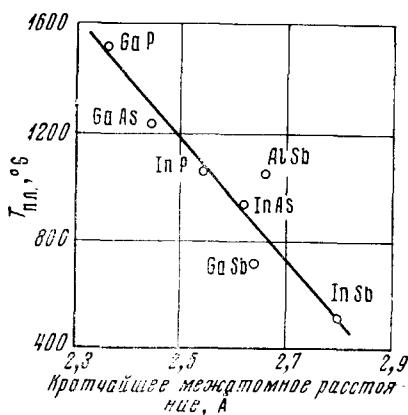


Рис. 7. Зависимость температур плавления некоторых соединений $A^{III}B^V$ от кратчайшего расстояния ($A^{III} — B^V$) в их кристаллической решетке⁴⁹

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 состоянии).

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+ α -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
BA ₃	85,3	Ge+C	84,6
AlAs	101,9	Ge+Si	100,7
GaAs	144,6	2Ge	145,2
InAs	189,7	Ge+ α -Sn	191,3
BS ₂	132,6	α -Sn+C	130,7
AlSb	148,7	α -Sn+Si	146,8
GaSb	191,4	α -Sn+Ge	191,3
InSb	236,4	2 α -Sn	237,4

ТАБЛИЦА 4

Экспериментальные и вычисленные значения энтропии плавления (кал/моль·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	13	14,9	55	12,2	
	17,0	12	14,0	34	12,5**	27
	15,0	34	13,6	54	11,78*	
	13,78*		13,3 13,16**			
In	8,2	10	10,4	56	11,2	54
	11,4	11	11,8	28	9,5	4
	13,6*		10,7** 11,78*		9,8 10,4*	

* Вычислено суммированием энтропий плавления элементарных полупроводников.

** Вычислено по методике, предложенной в работе ⁵¹.

ния 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) ⁵¹.

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 ³⁶ на примерах

ТАБЛИЦА 5

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

Элемент	S_{298}^0	Элемент	S_{298}^0
$B_{(TB)}$	1,07	$As_{(TB)}$	8,40
$Al_{(TB)}$	6,77	$Sb_{(TB)}$	10,50
$Ga_{(TB)}$	9,80	$C_{(TB)}$	1,36
$In_{(TB)}$	13,98	$Si_{(TB)}$	4,53
$N_{2(r)}$	22,80	$Ge_{(TB)}$	7,43
$P_{(TB)}$	10,60	$\alpha-Si_{(TB)}$	10,46

ТАБЛИЦА 6

Кратчайшие расстояния (Å) между атомами в решетке типа сфалерита соединений $A^{III}B^V$ ¹⁸

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 ΔZ_{298}^0 — изобарно-изотермический потенциал образования соединения, ΔH_{298}^0 — энталпия образования соединения, ΔS_{298}^0 — энтропия образования, а S_{298}^0 , $S_{298}^0 (A^{III})$, $S_{298}^0 (B^V)$ — стандартные энтропии соединения, 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. Реннер⁴⁰ предложил определять неизвестные значения энтропий для неорганических соединений с помощью формулы Эстмана⁵⁷.

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

где: S_{298}^0 — средняя атомная энтропия (кал/моль·град); A — средний атомный вес соединения; $T_{пл.}$ — температура плавления соединения (°К); V — средний атомный объем, равный a^3 (a — постоянная решетки см. табл. 7). Для соединений группы $A^{III}B^V$, по предложению Реннера⁴⁰ 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 рассчитаны⁵⁸ путем умножения значений кратчайших расстояний между атомами (табл. 6) на переводной коэффициент 2,31¹⁸.

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 (\AA) соединений $A^{III}B^V$, кристаллизующихся в структуре сфалерита

A^{III}	B^V							
	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	
In	—		5,869		6,058	61	6,479	62

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 Резухина⁶⁷ путем калориметрических измерений получили значения теплоемкости $GaSb$ в интервале температур от 20 до 700°. Аналогичным методом Начтриб и Кле-

мент⁶⁸ 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 работе⁶⁶ 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 Писбергеном⁶⁹ 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^{36, 57}, действительные для небольших интервалов температур, явно недостаточны для тугоплавких соединений.

ТАБЛИЦА 8

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

Соединение	Эксперимен- тальные значения	Ссылка на литературу	Вычислено суммированием энтропий элементарных полупроводников*		Вычислено по уравнению (7) за вычетом 5 кал/моль·град**	
			полученное значение	расхождение с эксперимен- тальными значениями	полученное значение	расхождение с эксперимен- тальными 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 Келли⁷⁰, 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·град⁷¹.

2. При температуре плавления соединения его теплоемкость равна 14,5 кал/моль·град (по аналогии с атомной теплоемкостью многих неорганических соединений при температуре плавления³⁶).

Точность определения уравнения теплоемкости по методике Келли может быть повышенена, если для расчета теплоемкости соединения при постоянном давлении C_p воспользоваться уравнением Ландия⁷²

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

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

$$C_{v,at} = 6,6 - \frac{a}{b + k(\Gamma - b)} \quad (9)$$

и

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

где: T_{pl} — температура плавления соединения; $C_{v,at}^{298}$ — 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°K и T_{pl} используются затем для вывода уравнения температурной зависимости теплоемкости (предполагая, что она изменяется по линейному закону), действительного в интервале температур $298^\circ\text{K} - T_{pl}$. В табл. 9 представлены результаты таких расчетов.

ТАБЛИЦА 9

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

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

* Скорректировано по сравнению с уравнением, приведенным в работах^{42, 47} согласно данным работы⁷³

ТАБЛИЦА 10

Уравнения теплоемкости элементарных полупроводников IV группы⁷⁴

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

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

Энталпия образования InSb определена достаточно точно с помощью оловянного калориметра^{27, 76}, прямым сплавлением⁷⁷ методом ЭДС и сплавлением в калориметрической бомбе^{81, 82}. Энталпия GaSb определялась калориметрически²⁷ и методом ЭДС^{80, 83}.

Определение энталпии разлагающихся полупроводниковых соединений является сложной экспериментальной задачей. Для InAs эту величину определяли колориметрически^{27, 83} и из масс-спектрометрических данных^{84, 85}. Для GaAs значения энталпии образования получены из масс-спектрометрических данных⁸⁶, из термохимических исследований транспортных реакций переноса соединения⁸⁷ и методом ЭДС⁸⁰.

Энталпию образования InP определяли из данных по температурной зависимости давления диссоциации^{88, 89} из масс-спектрометри-

ТАБЛИЦА 11

		Уравнения теплоемкости полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, вычисленные суммированием уравнений теплоемкостей элементарных полупроводников IV группы				
A^{III}	B^V	P		As		Sb
		N				
In	7,212+7,859·10 ⁻³⁷ -1,303·10 ⁵ T^{-2}	7,902+3,676·10 ⁻³⁷ -2,313·10 ⁵ T^{-2}	8,102-2,955·10 ⁻³⁷ -1,893·10 ⁵ T^{-2}	7,212+7,859·10 ⁻³⁷ -1,303·10 ⁵ T^{-2}	7,902+5,417·10 ⁻³⁷ -1,60·10 ⁵ T^{-2}	10,90+5,70·10 ⁻³⁷ -0,590·10 ⁵ T^{-2}
Al	4,324+6,118·10 ⁻³⁷ -2,606·10 ⁵ T^{-2}	7,902+3,676·10 ⁻³⁷ -2,313·10 ⁵ T^{-2}	11,480+1,234·10 ⁻³⁷ -2,020·10 ⁵ T^{-2}	11,680+1,520·10 ⁻³⁷ -1,60·10 ⁵ T^{-2}	10,90+5,417·10 ⁻³⁷ -1,60·10 ⁵ T^{-2}	10,90+5,417·10 ⁻³⁷ -1,60·10 ⁵ T^{-2}
Ga	8,102+3,676·10 ⁻³⁷ -2,313·10 ⁵ T^{-2}	9,559·10 ⁻³⁷ -1,893·10 ⁵ T^{-2}	11,680+1,520·10 ⁻³⁷ -1,60·10 ⁵ T^{-2}	11,880+1,80·10 ⁻³⁷ -1,18·10 ⁵ T^{-2}	10,990+5,70·10 ⁻³⁷ -0,590·10 ⁵ T^{-2}	10,990+5,70·10 ⁻³⁷ -0,590·10 ⁵ T^{-2}
In	7,24+4,54·10 ⁻³⁷	9,24+4,54·10 ⁻³⁷	10,990+5,70·10 ⁻³⁷ -0,590·10 ⁵ T^{-2}	10,990+5,70·10 ⁻³⁷ -0,590·10 ⁵ T^{-2}	10,990+5,70·10 ⁻³⁷ -0,590·10 ⁵ T^{-2}	10,990+5,70·10 ⁻³⁷ -0,590·10 ⁵ T^{-2}

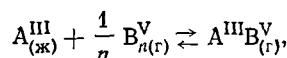
ТАБЛИЦА 12

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 ₃	—	—	—	—	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 данных⁸⁶, а также путем сплавления⁸² и сжигания в калориметрической бомбе⁹⁰. Для GaP значение энталпии образования впервые было получено в работе⁹¹ из данных температурной зависимости давления диссоциации соединения. Другое значение в аналогичном исследовании было получено Джонстоном⁹². Работа⁹⁰ содержит данные, полученные при сжигании соединения в калориметрической бомбе. В последних работах, посвященных определению энталпии образования GaP, использовались методом ЭДС^{93, 94} и калориметрические измерения⁹⁵. Энталпию образования BP определяли калориметрическими измерениями при получении BF_3 взаимодействием BP с газообразным F_2 ⁹⁶.

Реннер⁴⁰ вычислил энталпии образования соединений $A^{III}B^V$ по реакциям:



пользуясь величинами скрытой теплоты плавления, энталпии диссоциации элементов и их теплоемкостями^{36, 57}.

Изобарно-изотермические потенциалы образования ΔZ_{298}^0 соединений могут быть вычислены по известным значениям их энталпий ΔH_{298}^0 и энтропий ΔS_{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 ΔZ_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 .

Энталпии образования соединений $A^{III}B^V$; ккал/моль

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

* Рассчитано по реакции взаимодействия BP с F₂.

В табл. 13 представлены значения энталпии 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 термохимическими свойствами^{109, 110}.

В работе¹¹⁰ 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 VБ 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) связи¹¹¹ все атомы сохраняют

ТАБЛИЦА 14

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

Элемент	$\Delta H_{\text{ат}}^0$	Ссылки на литературу	Элемент	$\Delta H_{\text{ат}}^0$	Ссылки на литературу
$B_{(\text{тв})}$	107,5	119	$As_{(\text{тв})}$	69,0	121
$Al_{(\text{тв})}$	75,0	120	$Sb_{(\text{тв})}$	62,0	121
$Ga_{(\text{тв})}$	66,0	120	$Si_{(\text{тв})}$	89,0	120
$In_{(\text{тв})}$	58,2	120	$Ge_{(\text{тв})}$	78,4	119
$N_{(\text{г})}$	113,7	121	$\alpha - Sn_{(\text{тв})}$	70,0	121
$P_{(\text{тв})}$	75,2	120	$C_{(\text{тв})}$	138,0	63

ТАБЛИЦА 15

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

Соединение	Экспериментальные значения		Данные, полученные суммированием $\Delta H_{\text{ат}}^0$ элементарных полупроводников		Расхождение, %
	$-\Delta H_{298}^0, AB$	$-\Delta H_{\text{ат}}^0, AB$	Сумма $\Delta H_{\text{ат}}^0$ C, Si, Ge и $\alpha - Sn$	$\Delta H_{\text{ат}}^0, AB$	
BN	60,0 ⁹⁷	281,2	2C	276,0	-1,8
AlN	63,0 ⁹⁷	251,7	C + Si	227,0	-9,8
GaN	25,0 ¹⁰¹	204,1	C + Ge	216,4	+5,4
InN	4,6 ¹⁰¹	176,5	C + $\alpha - Sn$	208,0	+10,8
BP	27,6 ⁹⁶	210,3	Si + C	228,0	+7,9
AlP	—	—	2 Si	178,0	—
GaP	24,4 ³⁴	165,6	Si + Ge	167,4	+1,1
InP	22,3 ¹⁰⁷	155,7	2 Ge	156,8	+0,7
BA ₃	—	—	Ge + C	216,4	—
AlAs	—	—	Ge + Si	167,4	—
GaAs	17,7 ¹⁰⁷	152,7	2 Ge	156,8	+2,6
InAs	14,8 ²⁷	151,0	Ge + $\alpha - Sn$	148,4	-1,7
BSb	—	—	$\alpha - Sn$ + C	208,0	—
AlSb	—	—	$\alpha - Sn$ + Si	159,4	—
GaSb	9,9 ²⁷	137,9	$\alpha - Sn$ + Ge	148,0	+7,5
InSb	8,2 ⁹	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.

Фольберт²⁵ 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 группы¹⁰.

Вопрос о различных эмпирических и теоретических методах оценки степени ионности и величины эффективных зарядов рассматривается в обзорах Маделунга¹¹³, Хилсума и Роуз-Инса¹⁸, а также в работах Сюше¹¹⁴ и Сыркина с соавторами¹¹⁵. 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 соавторами¹¹⁶⁻¹¹⁸.

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

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

Так как теплота атомизации, как показано экспериментально¹⁰⁹, 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 теплопроводности), метод суммирования $\Delta H_{\text{ат.}}^0$ элементарных полупроводников. Для этого можно воспользоваться данными, приведенными в табл. 14.

В табл. 15 приведены экспериментальные и расчетные значения теплоты 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 действительна в области темпе-

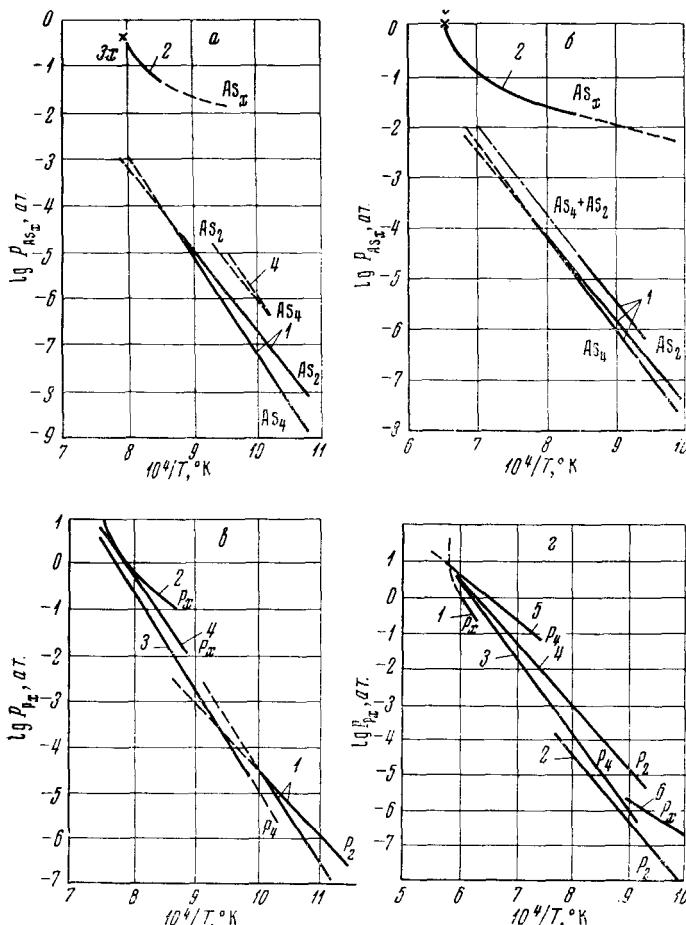


Рис. 8. Давление диссоциации некоторых соединений AlIVB^{V} : *а* — арсенид индия и *б* — арсенид галлия (1 — по данным работ ^{84, 86}; 2 — по данным работы ⁴⁴; 3 — равновесное давление пара мышьяка в точке плавления соединения ⁴¹ и 4 — по данным работы ⁴⁰); *в* — фосфид индия (1 — по данным работ ^{84,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

ратур ниже линии солидус, а для жидкого — 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 ¹²², 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 нонвариантной. 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 фазы⁸⁸. 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 Нашельского¹²³.

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^{40, 42, 49, 73}. Данные о температурной зависимости давления насыщенного пара летучего компонента получаются в виде графиков в координатах $\lg p_{B_x^V} = -1/T + B$ (рис. 8) или уравнений типа:

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

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

Отметим, что давление диссоциации $InSb$ и $GaSb$ очень мало^{84, 86}. В работе¹²⁵ эфузионным методом с использованием радиоактивных изотопов было измерено давление насыщенных паров Sb и $InSb$ над $InSb$. В работе¹²⁶ методом «точки росы» измерено давление насыщенных паров Sb над сплавами $GaSb$ 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, $^{\circ}\text{К}$		Равновесное давление пара компонента B^V в точке плавления соединения	
		A	B				
$InAs$	As_2	18,840	24,00	911—1195	109	0,33	11
	As_4	22,725	27,25				
$GaAs$	As_2	17,340	9,86	950—1200	109	0,9	11
	As_4	19,320	24,66			~1,0	44
InP	P_2	14,850	10,32	775—900	109	~21	44
		21,300	16,84				
	P_4	23,000	21,00	973—1318	89	~40	88
		19,200	13,80	1123—1243	88		
GaP	P_2	13,650	6,90	973—1073	127	~20	12
		18,870	13,60	1054—1278	92	~35	44
	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, энタルпия 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 $A^{III}B^{V}$ ^{124, 128} 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. Regetti, Trans. (ASM), 44, 539 (1952).
5. T. S. Liu, E. A. Regetti, Там же, 45, 677 (1953).
6. Дж. ванден 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. Effler, P. J. Etter, J. Phys. Chem. Solids, 25, 451 (1964).
17. M. E. Strachanis, 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. Скрайнемакерс, 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. ⁶, стр. 5.
26. C. Wagner, Acta Metal., 6, 309 (1958).
27. W. Schottky, M. Beveg, Там же, 6, 320 (1958).
28. Л. Виланд, см. ¹³, 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. Thurgood, 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 Жыен, 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. ⁶, стр. 51.
41. O. G. Folbergth, *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 295 (1958).
42. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский, С. В. Якобсон, в сб. Научные труды Гипромета, «Металлургиздат», М., **13**, 212 (1964).
43. Ч. Фрош, Л. Дерик, см. ⁶, стр. 185.
44. Д. Рихман, см. ¹³, 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. ⁴², **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. Семенкович, *ЖФХ*, **42**, 672 (1968).
52. В. М. Глазов, ЛюЧжень-юань, *Ж. неорг. химии*, **7**, 582 (1961).
53. Г. А. Каюжная, И. К. Полушкина, 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. Малютина, *Ж. неорг. химии*, **8**, 1921 (1963).
56. B. N. Honleit, S. Misra, M. B. Beveg, *Trans. AIME*, **230**, 1367 (1964).
57. Э. В. Брикке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Д. Т. Ченцова, В. И. Айвер, Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М., 1949.
58. М. В. Мальцев, Рентгенография металлов, Металлургиздат, М., 1952.
59. Ф. Виллиамс, Р. Руэрвейн, см. ⁶, стр. 256.
60. A. A. Addatipao, 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. Nachtigal, N. Clement, *J. Phys. Chem.*, **62**, 876 (1958).
69. U. Piesberg, *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. Shneider, U. Klotz, *Naturwiss.*, **46**, 141 (1959).
78. Я. И. Герасимов, А. В. Никольская, В. А. Гейдрих, ДАН, **130**, 5 (1960).
79. J. Tęgrowski, 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.⁶, стр. 46.
90. Е. Н. Ермоленко, Н. Н. Сирота, см.⁸⁰, 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. Naumann, 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. Juza, *Ztschr. Anorg. Algem. Chem.*, **244**, 111 (1940).
102. B. D. Stone, F. V. Williams, R. A. Ruchrwein, G. B. Skinner, in *Ultrapurification 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.⁹⁴, стр. 234.
105. C. D. Thirumond, 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 $Al^{III}B^V$, «Металлургия», М., 1967, стр. 682.
110. E. Moser, W. B. Pearson, в книге *Progress in Semiconductors*, Wiley, 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.⁸⁰, 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. Beyer, 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. Аи. Н. Несмиянов, Б. З. Иофа, А. С. Поляков, *Ж. неорг. химии*, **5**, 245 (1960).
126. Дж. Брайс, М. Кинг, см.¹³, стр. 54.
127. В. З. Голодушко, Н. Н. Сирота, см.⁸⁰, стр. 125.
128. О. Фольберт, см.¹⁰⁹, стр. 37.

Горьковский научно-исследовательский институт
по химической технологии