

оборудования: монография. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2010. – 242 с.

2. Рыбакова Л. М., Куксенова Л. И. Структура и износостойкость металла. – М.: Машиностроение, 1982. – 209 с.

3. Орлов Б. Н. Технологические основы кинетики разрушения машин и оборудо-

вания природообустройства: монография. – М.: ФГОУ ВПО МГУП, 2006. – 318 с.

Материал поступил в редакцию 09.04.13.

*Орлов Борис Намсынович, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология металлов и ремонт машин» Тел. 8 (903) 296-41-64*

УДК 502/504:621.315.592

**Л. М. ПАВЛОВА, В. Б. КОЛЬЦОВ, В. Л. ПРИЩЕП, О. В. КОЛЬЦОВА, И. В. ЛЕВКИН**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет природообустройства»

## **КОНФИГУРАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНТРОПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧЕТОМ СТЕПЕНИ ИХ ДИССОЦИАЦИИ И ЭФФЕКТА ПОСЛЕПЛАВЛЕНИЯ**

К 100-летию со дня рождения академика Национальной академии наук Республики Белоруссии, заслуженного деятеля науки Российской Федерации **Николая Николаевича Сироты**, который один из первых предложил использовать соединения  $A^{III}B^V$  в качестве полупроводниковых материалов, развил теорию фазовых превращений и указал направление исследования процесса плавления. В дальнейшем термодинамика данного процесса была развита в работах А. Р. Регеля и В. М. Глазова.

*Рассмотрен процесс плавления полупроводниковых соединений эквивалентного состава. Установлены основные структурные элементы расплава, включающие определенную концентрацию вакансий и участников реакции термической диссоциации соединений. Получены расчетные выражения для оценки конфигурационной составляющей энтропии плавления, учитывающие диссоциацию соединения в точке плавления. Рассчитаны конфигурационные составляющие энтропии плавления для соединений  $A^{IV}B^{IV}$  и  $A^{IV}B^{IV}$ .*

*Полупроводники, энтропия плавления, конфигурационная составляющая.*

*Process of fusion of semi-conductor connections of equivalent structure is considered. The basic structural elements of melting including a certain concentration of vacancies and participants of thermal dissociation reaction of connections are established. Rated expressions for estimation of configuration component of melting entropy taking into consideration of connections dissociation in a melting point are received. Configuration components of entropy of melting for connections  $A^{III}B^V$  and  $A^{IV}B^{IV}$  are calculated.*

*Semiconductors, entropy of melting, configuration component.*

В работах Н. Н. Сироты, А. Р. Регеля обращено внимание на аномально высокие значения энтропии плавления у веществ, плавящихся по типу «полупроводник – металл» [1–6]. В дальнейшем было показано, что мерой глубины превращений, протекающих в процессе фазового перехода «кристалл – расплав», явля-

ется не только величина общей энтропии плавления при переходах по схеме «полупроводник – металл», но и соотношения между отдельными ее составляющими. Так, в работах [7–9] было показано, что полная энтропия плавления металлизующегося в процессе фазового перехода бинарного полупроводникового соединения

может быть представлена в виде суммы трех основных вкладов – конфигурационного, вибрационного и электронного:

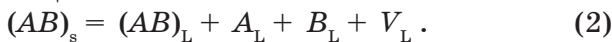
$$\Delta S_m = \Delta S_{\text{konf.}} + S_{\text{vib.}} + S_{\text{el.}} \quad (1)$$

Представление о степени изменения характера химической связи в точке фазового перехода дает электронная составляющая энтропии плавления [6–11].

К сожалению, методы прямого экспериментального определения электронной составляющей энтропии плавления отсутствуют, и в связи с этим надежность ее оценки определяется тем, насколько правильно оцениваются другие составляющие.

Остановимся на расчете конфигурационной составляющей энтропии плавления бинарных полупроводниковых соединений. Метод оценки конфигурационной энтропии связан, как известно, с расчетом энтропии смешения, образующих данную систему, структурных единиц, числовой набор которых определяется характером плавления вещества [6].

Плавление бинарного полупроводникового кристалла можно представить в виде следующей квазихимической реакции:



В этом выражении нижние индексы  $S, L$  означают принадлежность к твердой и жидкой фазе:  $(AB)_s$  – молекулы соединения в жидкой фазе;  $A_L$  и  $B_L$  – одиночные атомы компонентов соединения;  $V_L$  – вакансии в расплаве, число которых в квазикристаллическом приближении может быть рассчитано из данных по изменению плотности при плавлении (допускается постоянство объема на один атом и в твердой, и в жидкой фазах). Из выражения (2) следует, что число структурных единиц в расплаве соединения  $AB$  равно четырем (объясняется тем, что сорто-стью вакантного узла в расплаве пренебрегли, тем более что прямые структурные исследования расплавов на сегодня не позволяют проводить такие различия).

В результате конфигурационная составляющая энтропии плавления соединений  $AB$  может быть в рамках указанного приближения представлена как энтропия смешения четырех сортов структурных единиц:

$$S_{\text{konf}} = R(x_{AB} \ln x_{AB} + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_V \ln x_V) \quad (3)$$

Для моля расплава при выбранной схеме расчета можно записать:

$$x_{AB} + x_A + x_B + x_V = 1, \quad (4)$$

где  $x_{AB}, x_A, x_B, x_V$  – мольные доли соответствующих структурных составляющих расплава.

Нетрудно показать, что концентрация вакансий в квазикристаллическом приближении связана с грамм-атомным объемом в твердой и жидкой фазах следующим соотношением:

$$x_V = 1 - \frac{V_S}{V_L} \quad (5)$$

Это выражение справедливо для веществ, сохраняющих структуру ближнего порядка при переходе из твердого состояния в жидкое. Если же вещество плавится с изменением структуры ближнего порядка, как в случае металлизующихся соединений, то число вакантных узлов в расплаве можно оценить, исходя из соотношения между рентгеновской и пикнометрической плотностью. При этом рентгеновская плотность рассчитывается из данных прямых структурных исследований по координации частиц в расплаве и кратчайшим расстоянием между ними. Очевидно, что такой расчет пренебрегает возможностью сосуществования в расплаве нескольких типов структур ближнего порядка и предполагает выбор одной структуры как известно возможной. В этом случае выражение для концентрации вакантных узлов можно представить в следующей форме:

$$X_V = 1 - \frac{\rho_{\Pi}}{\rho_p} \quad (6)$$

где  $\rho_{\Pi}$  – пикнометрическая плотность;  $\rho_p$  – рентгеновская плотность.

Необходимо учесть наличие равновесия между химическим соединением в соответствии с реакцией термической диссоциации соединения:



Реакция (7) записана с учетом того обстоятельства, что возможное плавление вакантных узлов в процессе термической диссоциации соединения пренебрежимо мало сказывается на общей концентрации вакансий, образующихся при плавлении кристалла. В результате  $K$  – концентрация вакантных узлов, как величина практически постоянная, может не учитываться при записи константы равновесия в соответствии с законом действующих масс, поэтому

$$K = \frac{x_A x_B}{x_{AB}} \quad (8)$$

Предположим, что

$$x_A = x_B = x' \quad (9)$$

Тогда, в соответствии с уравнением (4),

$$x_{AB} = 1 - 2x' - x_V \quad (10)$$

На основании уравнений (10) и (8) получаем:

$$x' = -K + \sqrt{K^2 + K - Kx_V} \quad (11)$$

Подставляя результат (11) в уравнение (3), учитывая (8)...(10) и принимая, что

$$x'' = 1 - x_V + 2K - 2\sqrt{K^2 + K - Kx_V} \quad (12)$$

получаем выражение конфигурационной составляющей энтропии плавления:

$$\Delta S_{\text{konf}} = -R(x'' \ln x'' + 2x' \ln x' + x_V \ln x_V) \quad (13)$$

Полученное соотношение позволяет рассчитывать конфигурационную составляющую энтропии плавления бинарных соединений в рамках принятой выше схемы их плавления. Для того чтобы воспользоваться соотношением (13) в практических расчетах, необходимо иметь данные по изменению рентгеновской и пикнометрической плотности в точках фазового перехода. Что касается полупроводниковых соединений, то достаточно точные сведения по этому вопросу содержатся в работах [12, 13]. Значительно большие затруднения вызывает определение констант для реакций диссоциации в точке плавления. Экспериментальные данные для бинарных полупроводниковых соединений фактически отсутствуют. В этой связи весьма плодотворным представляются идеи об использовании связей кривизны ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения со степенью его диссоциации.

В работе О. А. Есина было показано, что для радиуса кривизны ликвидуса в точке плавления соединения справедливо следующее соотношение [10]:

$$P_L = \frac{\Delta H_m}{T_m} \frac{G_S''}{G_L''(G_L'' - G_S'')}, \quad (14)$$

где  $\Delta H_m$  и  $T_m$  – теплота и температура плавления соединения;  $G$  – энергия Гиббса; индексы  $L$  и  $S$  означают принадлежность к жидкой и твердой фазе соответственно.

В этой же работе О. А. Есин, используя уравнение изотермы энергии Гиббса в двухкомпонентной системе, в которой протекает реакция (7), получил явную связь радиуса кривизны ликвидуса и степени диссоциации соединения:

$$P_L = \frac{1}{8RT_m} \alpha_L (\Delta H_m + \Delta Q_L \alpha_L), \quad (15)$$

где  $\Delta H_m$  – теплота плавления соединения  $AB$ ;  $\Delta Q_L$  – теплота диссоциации соединения  $AB$  в жидкой фазе;  $\alpha_L$  – степень диссоциации соединения в жидкой фазе при температуре плавления.

Выражение (15) справедливо при условии полного отсутствия диссоциации соединения в твердой фазе, т. е.  $K_S = 0$ , а величина отклонения максимума от стехиометрии  $\delta$  также равна нулю. При небольших степенях диссоциации и соизмеримости величин  $\Delta H_m$  и  $\Delta Q_L$  выражение (15) упрощается, поскольку вторым слагаемым в скобке также можно пренебречь. Однако и в упрощенном виде использование уравнения (15) для расчетов степени диссоциации  $\alpha_L$  весьма сложно, поскольку требуется детальное термографическое исследование кривой ликвидуса вблизи максимума соединения, ибо только в этом случае можно рассчитывать на корректные величины радиуса кривизны  $P_L$ .

Удовлетворительный результат можно получить, привлекая модельное описание ликвидуса. В частности, с использованием формализма теорем регулярных растворов [11] можно получить следующее выражение для второй производной энергии Гиббса по концентрации в расчете на один брутто-моль фазы:

$$G'' = \frac{RT_m}{x'(1-x')} - 2\omega, \quad (16)$$

где  $\omega$  – энергия смещения компонентов  $A$  и  $B$ .

В точке максимума при  $x' = 0,5$  имеем:

$$G'' = 4RT_m - 2\omega. \quad (17)$$

После подстановки величины  $G''$  из (17) в уравнение (14) для радиуса кривизны ликвидуса в шаге плавления получим:

$$P_L = \frac{\Delta H_m}{2T_m} \frac{2RT_m - \omega_S}{(2RT_m - \omega_L)(\omega_S - \omega_L)}. \quad (18)$$

С учетом связи теплоты фазового перехода с константой диссоциации [11] при отсутствии диссоциации соединения в твердой фазе, т. е. при  $K_S = 0$  и при нулевых отклонениях от стехиометрии имеем:

$$P_L = \frac{\Delta H_m + \Delta Q_L \alpha_L}{4T_m (2RT_m + \omega_L)}. \quad (19)$$

Приравняв правые части уравнений (19) и (15), находим в явном виде величину степени диссоциации соединения  $AB$  в модельном представлении:

$$\alpha_L = \frac{2RT_m}{2RT_m - \omega_L}. \quad (20)$$

На основании (20) имеем:

$$K = \frac{4R^2T_m^2}{\omega_L(\omega_L - 4RT_m)} \quad (21)$$

Очевидно, что располагая значениями теплоты смещения для расплавов соответствующих бинарных полупроводниковых соединений, мы фактически получаем возможность оценить константу диссоциации соединения в точке фазового перехода, а

следовательно, и конфигурационную составляющую энтропии плавления. В случае необходимости можно ввести поправку на температурно-концентрационную зависимость энергии смещения, а также распространить полученный результат на более сложные соединения  $A_mB_n$  [15]. Расчеты проведены конфигурационной составляющей энтропии плавления для группы полупроводниковых соединений (таблица).

**Исходные данные для расчета и значения  $\Delta S_{\text{konf}}$  для некоторых полупроводниковых соединений типа АВ**

Вещество	$\Delta S_{\text{пл}}$ , э.е.	$-\omega_s$	$\alpha$	$K \times 10^2$	$x_V$	$x'$	$x''$	$\Delta S_{\text{konf}}$ , э.е.	$\Delta S_{\text{konf}}$ , э.е. ( $x_V=0,05$ )
GeTe	5,7	26	0,13	1,7	0,07	0,11	0,71	1,8	1,7
SnTe	5,0	37	0,10	1,0	0,05	0,09	0,77	1,5	1,5
GaSb	7,9	16	0,26	4,2	0,20	0,15	0,50	2,4	2,0
InSb	7,2	22	0,13	1,7	0,01	0,11	0,17	1,4	1,7
InAs	7,6	35	0,12	1,5	0,07	0,11	0,71	1,8	1,7
GaAs	8,3	27	0,45	–	0,15	0,28	0,30	2,7	2,2

Выбор веществ, представленных в таблице, обусловлен тем, что они относятся к наиболее изученным с точки зрения перехода из твердого состояния в жидкое и полноты имеющихся термодинамических параметров указанного перехода. Структура данных соединений исследована прямыми дифракционными методами [13]. Все это позволяет рассчитывать на получение достоверных значений как по константам диссоциаций соединений, так и по конфигурационной составляющей энтропии плавления. В таблице приведены исходные термодинамические параметры, которые использовались при расчетах, и полученные результаты, включая промежуточные (степень диссоциации  $\alpha$ , величины  $x_V, x', x''$ ). Если в случае GeTe и SnTe величина  $x_V$  определялась при помощи уравнения (5), то для соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , уплотняющихся при плавлении, использовали уравнение (6). Рентгеновскую плотность рассчитывали с использованием данных работы [13].

При расчетах степени диссоциации GeTe и SnTe учитывалось равновесие отклонения от стехиометрии. В случае соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  эта величина пренебрежимо мала. Заслуживают внимания расчетные значения концентрации вакантных узлов. Для них характерны значительные колебания от 0,01

до 0,21. Естественно, что не всегда эти колебания обусловлены реально реализуемой ситуацией, связанной с характером плавления и во многих случаях с приближенностью наших оценок рентгеновской плотности. С целью проверки весомости фактора  $x_V$  при оценке  $\Delta S_{\text{konf}}$  для выбранной группы веществ принято, согласно [14], что при плавлении образуется около 5 % вакантных узлов, как в случае плавления металлов. Изменяя  $x_V$  в несколько раз, значение  $\Delta S_{\text{konf}}$  изменяется на 10...15 %. В связи с этим можно утверждать, что принятые приближения при оценках  $x_V$  несущественно влияют на окончательные значения  $\Delta S_{\text{konf}}$ .

В последней колонке таблицы представлены значения  $\Delta S_{\text{konf}}$ , рассчитанные при  $x_V = 0,05$ , а в предпоследней –  $\Delta S_{\text{konf}}$ , рассчитанные описанным выше способом. Рассчитанные величины конфигурационной составляющей энтропии плавления близки к двум энтропийным единицам, т. е. к величине, типичной для энтропии плавления веществ, плавящихся без изменения характера межатомной связи, в частности металлов.

#### Выводы

Рассмотрение конфигурационной составляющей энтропии плавления полупроводников проливает свет на приро-

ду энтропии плавления группы веществ иной природы.

Получен дополнительный аргумент в пользу конфигурационной природы энтропии плавления металлов.

Ни в одном случае  $\Delta S_{\text{konf}}$  не оказывается меньше величины  $R \ln 2$ , т. е. предельного значения энтропии разупорядочения системы невзаимодействующих частиц при нулевых объемных изменениях [15].

1. Сирота Н. Н. Термодинамика и статистическая физика. – Минск: Высшая школа, 1969. – 471 с.

2. Сирота Н. Н. Время и энтропия изолированной монокристаллической системы: Доклады АН Беларуси. – 1997. – Т. 41. – № 6. – С. 49–53.

3. Сирота Н. Н. К столетию второго закона термодинамики и понятия энтропии. Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. – Минск: Наука и техника, 1966. – С. 321–337.

4. Сирота Н. Н. Микрогетерогенность жидких расплавов. Физико-химические основы металлургических процессов: Труды Первого советско-японского симпозиума (1967). – М.: Наука, 1969. – С. 205–214.

5. Регель А. Р. О связи теплоты плавления с изменением электронной проводимости вещества при плавлении: Ученые записки ЛГПИ имени Герцена. – Л.: ЛГПИ им. Герцена, 1958. – Т. 197. – С. 187–191.

6. Регель А. Р., Глазов В. М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1978. – 306 с.

7. Регель А. Р., Глазов В. М. Структура ближнего порядка в расплавах полупроводников // Вести АН МР. – 1967. – № 7. – С. 75–79.

8. Глазов В. М., Айвазов А. А. Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980. – 286 с.

9. Регель А. Р., Глазов В. М., Айвазов А. А. Физика и техника полупроводни-

ков. – 1977. – Т. 11. – № 9. – С. 1754–1757.

10. Регель А. Р., Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б. Изменение энтропии электронной подсистемы при плавлении полупроводников // ДАН МР. – 1981. – Т. 259. – № 6. – С. 1353–1356.

11. Регель А. Р., Глазов В. М. Структурные дефекты в расплавах полупроводников // Л ФТП. – 1983. – Т. 17. – № 10. – С. 1729–1747.

12. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. – М.: Наука, 1967. – 244 с.

13. Полтавцев Ю. Г. Успехи физических наук. – Т. 120. – № 4. – С. 581–619.

14. Есин О. А. Кривизна максимума кривых плавкости как функция диссоциации химического соединения // Известия сектора физико-химического анализа. – 1949. – Т. 19. – С. 151–154.

15. Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1989. – 560 с.

Материал поступил в редакцию 07.07.13.

*Павлова Лидия Михайловна, доктор химических наук, профессор*

*Тел. 8-915-452-95-21*

*E-mail: fhim@mail.ru*

*Кольцов Владимир Борисович, доктор химических наук, профессор*

*Тел. 8-905-504-97-91*

*E-mail: koltsov\_v\_b@mail.ru.*

*Прищеп Вера Леонидовна, кандидат физико-математических наук, доцент*

*Тел. 8-905-505-40-57*

*Кольцова Ольга Владимировна, кандидат технических наук, доцент*

*Тел. 8-963-603-94-06*

*E-mail: olgakoltsova@mail.ru.*

*Левкин Иван Вячеславович, аспирант*

*Тел. 8-916-621-43-40*