

УЧЕБНОЕ  
ПОСОБИЕ



О. Ф. Луцкая  
Д. Б. Чеснокова  
А. И. Максимов

ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ  
РАВНОВЕСИЯ В ТЕХНОЛОГИИ  
МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ  
ТЕХНИКИ

Книги ФБ СПб ГЭГУ



U12364--4.50

Санкт-Петербург  
2005

KUSSEL

Федеральное агентство по образованию

Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет "ЛЭТИ"

**О. Ф. ЛУЦКАЯ Д. Б. ЧЕСНОКОВА А. И. МАКСИМОВ**

**ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ  
В ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ  
ТЕХНИКИ**

**Учебное пособие**

Рекомендовано учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки дипломированных специалистов 654100 "Электроника и микроэлектроника"

Санкт-Петербург  
Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"  
2005

УДК 621.315.592:544

ББК 385-03-06 я7

Л 87

Л 87 Луцкая О. Ф., Чеснокова Д. Б., Максимов А. И. Химические и фазовые равновесия в технологии материалов электронной техники: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2005. 84 с.

ISBN 5-7629-0684-2

Рассмотрены физико-химические аспекты технологии материалов электронной техники, детально изложены некоторые разделы термодинамики химических и фазовых равновесий, которые служат основой технологии получения материалов и структур электронной техники с заданными составом и свойствами.

Предназначено для проведения занятий и выполнения курсовой работы по дисциплине: "Физико-химические основы технологии материалов и изделий электронной техники" для студентов 3 и 4 курсов, обучающихся по специальностям 200100 "Микроэлектроника и твердотельная электроника", 071400 "Физическая электроника", 200300 "Электронные приборы и устройства" и 201900 "Микросистемная техника", по направлению 654100 "Электроника и микроэлектроника", а также для магистрантов, аспирантов и научных сотрудников, работающих в области твердотельной электроники.

УДК 621.315.592:544

ББК 385-03-06 я7

Рецензенты: зав. кафедрой прикладной физики и оптики твердого тела СПбГПУ, д-р физ.-мат. наук, проф. С. А. Немов; вед. науч. сотр. ФТИ РАН, д-р физ.-мат. наук, проф. С. Ю. Давыдов.

Утверждено  
редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

ISBN 5-7629-0684-2

© СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2005

## ВВЕДЕНИЕ

Химические и фазовые равновесия лежат в основе технологических процессов твердотельной электроники. Одна из главных задач современной технологии материалов и компонентов электронной техники – создание полупроводниковых и диэлектрических материалов с контролируемыми свойствами и твердых растворов на их основе. Такие материалы чаще всего являются фазами переменного состава, электрофизические свойства которых в первую очередь определяются типом и концентрацией собственных и примесных точечных дефектов. Физико-химическое управление электрофизическими свойствами полупроводниковых материалов – это прежде всего целенаправленное, закономерное и контролируемое изменение состава фазы в пределах области гомогенности, связанное с контролируемым изменением типа и концентрации точечных дефектов. Для решения этой задачи физическая химия фаз переменного состава опирается на хорошо разработанные в ее рамках разделы, такие как термодинамика точечных дефектов и термодинамика растворов.

Современный термодинамический подход, базирующийся на применении компьютерных технологий, позволяет теоретически рассчитать и построить диаграммы состояния бинарных и более сложных систем, определить границы областей гомогенности фаз и твердых растворов на их основе, а также в рамках выбранной модели точечных дефектов в бинарных соединениях рассчитать концентрации этих дефектов в зависимости от термодинамических условий получения материала.

Для решения этой сложной задачи необходимо знать и умело использовать не только классические  $T$ - $x$ -проекции диаграмм состояния, но и другие проекции и сечения  $P$ - $T$ - $x$ -диаграмм состояния многокомпонентных систем, а именно:  $P$ - $T$ - и  $P$ - $x$ -проекции, диаграммы парциальных давлений пары компонентов и др. Только комплексное применение всех современных методов физической химии фаз переменного состава позволяет сделать технологию материалов электронной техники действительно управляемой и воспроизводимой. Руководствуясь именно этой основной задачей, мы подбирали материал для настоящего учебного пособия. Поэтому в пособии изложены как основные закономерности классической химической термодинамики, так и современные разделы физической химии фаз переменного состава. Часть материала представлена в виде конкретных задач и может быть использована при выполнении курсовых работ.

Учебное пособие предназначается для студентов, обучающихся по направлению "Электроника и микроэлектроника" при изучении дисциплин "Физико-химические основы технологии материалов и изделий электронной техники", "Физическая химия твердого тела", "Физическая химия материалов и процессов электронной техники". Представленные в настоящем учебном пособии разделы физической химии фаз переменного состава рассматривают вопросы, находящиеся на стыке различных областей знания, и поэтому могут быть использованы при изучении как технологических, так и физических дисциплин.

## Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные положения химической термодинамики изучаются студентами технологических специальностей многократно как в химических, так и в физических дисциплинах. Все мы с легкостью произносим фразы: "термодинамически выгодно", "энергетически выгодно" или "термодинамически невыгодно". Тем не менее восприятие этой науки затруднено, а границы ее применимости часто не соответствуют реальным, что определяется прежде всего ее особенностями:

1. Неудачное название. Классическая термодинамика – это наука о равновесии (здесь речь не идет о неравновесной термодинамике). Поэтому более удачное название – термостатика [1].
2. Отсутствие модельных представлений типа атом или электрон. Вводятся лишь абстрактные на первый взгляд понятия термодинамических функций (энтропия, энталпия и др.) и формулы взаимосвязи между ними.
3. Все термодинамические функции математически есть функции состояния, т. е. их изменение определяется только конечным и начальным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Это значит, что термодинамика в принципе не рассматривает ни механизмы процессов, ни времена их протекания.
4. Термодинамика отвечает на вопрос о возможности протекания процесса, причем отрицательный ответ является абсолютным, а положительный – относительным, так как требует дополнительного кинетического расчета времени протекания для конкретного механизма процесса.
5. Все законы термодинамики имеют статистическую природу, т. е. пригодны только для систем с большим числом частиц, что определяет границы

применимости термодинамического подхода. Как следствие статистического подхода основной параметр равновесия в системе (константа равновесия) подчиняется фактору Больцмана, т. е. имеет экспоненциальную температурную зависимость.

В основе термодинамики лежат три закона, которые по сути не выводятся, а являются обобщением многовекового опыта человека. Все остальные соотношения выводятся из этих законов математически [1], [2].

**Первый закон термодинамики – это закон сохранения энергии.** Темпера-  
тота  $q$ , подведенная к системе, тратится на изменение внутренней энергии  
системы  $E$  и совершение системой работы  $A$ :

$$\delta q = dE + \delta A; \quad q = \Delta E + A. \quad (1.1)$$

Бесконечно малое изменение функции состояния равно ее полному дифференциалу ( $dE$ ).

В общем случае тепло и работа не являются функциями состояния, по-  
этому их бесконечно малое изменение равно вариации  $\delta q$  и  $\delta A$ .

Внутренняя энергия системы учитывает все виды кинетической энергии  
движения частиц, составляющих термодинамическую систему, и потенциаль-  
ную энергию их взаимодействия. Внутренняя энергия не учитывает энергию  
взаимодействия этой системы с другими системами и кинетическую энергию  
движения системы в целом. Тем самым определяется понятие термодинамиче-  
ской системы. Абсолютное значение функции  $E$  определить невозможно, по-  
этому в термодинамике используют изменение внутренней энергии  $\Delta E$  и вво-  
дят различные стандартные состояния как нуль шкалы отсчета.

Прежде всего это стандартные условия:  $T = 298$  К и  $P = 1$  ат. \*

Если в качестве термодинамической системы рассматривается идеаль-  
ный газ и работа по его изотермическому расширению  $\delta A = PdV$ , то первый  
закон принимает вид  $\delta q = dE + PdV$ . При  $V = \text{const}$ ,  $\delta q_V = dE$ ,  $q_V = \Delta E$ .

При  $P = \text{const}$ ,  $\delta q_P = d(E + PV) = dH$ ,  $q_P = \Delta H$ , где  $H$  – энталпия процесса.  
Таким образом, при  $P = \text{const}$  или при  $V = \text{const}$  тепловой эффект реакции  
численно равен изменению функции состояния, что и позволяет его рассмат-  
ривать в химической термодинамике, построенной математически только на  
использовании функций состояния.

\* Для единиц давления используется внесистемная единица – атмосфера: 1 ат = 10 052 Па.

Второй закон термодинамики вводит понятие энтропии как меру той энергии, которую невозможно извлечь из системы и превратить в полезную работу:

$$\delta q \leq TdS. \quad (1.2)$$

Знак " $=$ " относится к равновесию (т. е. обратимому процессу), знак " $<$ " – к необратимому (самопроизвольному) процессу.

Третий закон термодинамики постулирует равенство энтропии фазы нулю при  $T = 0$  К, т. е. делает энтропию абсолютной.

Несложные преобразования позволяют ввести на базе второго закона термодинамические потенциалы как критерии направления самопроизвольного процесса и условий равновесия в системе. Например, в изолированной системе  $\delta q = 0$  и самопроизвольный процесс возможен при возрастании энтропии ( $dS > 0$ ), а условия равновесия отвечают максимуму энтропии ( $dS = 0$ ,  $d^2S < 0$ ). Поэтому энтропия играет роль потенциала в изолированной системе.

Аналогично можно вывести понятие термодинамического потенциала для  $P$  и  $T = \text{const}$ :  $\delta q_P = dH$ ,  $dH \leq TdS$  или  $dH - TdS \leq 0$ .

При  $T = \text{const}$   $d(H - TS) \leq 0$ .

Так как энталпия  $H$  – это полная энергия системы, а  $TS$  – связанная энергия, то  $G = H - TS$  – это свободная энергия системы, которую при обратном изотермическом процессе можно извлечь из системы и превратить в полезную работу.

Очевидно, что  $dG \leq 0$  при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , т. е. самопроизвольный процесс возможен лишь при уменьшении свободной энергии ( $dG < 0$ ). Пределом протекания процесса является равновесие, условие равновесия в системе – минимум функции  $G$  ( $dG = 0$ ,  $d^2G > 0$ ). Поэтому свободная энергия Гиббса играет роль потенциала при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , т. е.  $G$  – это изобарно-изотермический потенциал. При других условиях роль потенциала играют другие термодинамические функции. Например, свободная энергия Гельмольца  $F$  – это изохорно-изотермический потенциал, а энталпия  $H$  – изоэнтропно-изобарический.

Так как большинство процессов в технологии электронной техники протекают с участием газовой фазы при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , то мы остановимся подробнее на рассмотрении изменения функции  $G$ :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T. \quad (1.3)$$

Для стандартных условий:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0. \quad (1.4)$$

Верхний индекс "0" означает стандартное давление  $P = 1$  ат. Наличие верхнего индекса "0" в любой формуле термодинамики требует использования в качестве единиц давления атмосфер. Поэтому целесообразно все промежуточные расчеты в термодинамике проводить с использованием атмосфер, а конечный результат при необходимости переводить в паскали – единицы давления системы СИ.

В термодинамических справочниках [3], [4] приводятся значения стандартной энталпии образования (formation) вещества:  $\Delta H_{298}^0$  – это тепловой эффект реакции образования одного моля вещества при стандартных условиях ( $P = 1$  ат. и  $T = 298$  К) из простых веществ, термодинамически устойчивых в стандартных условиях (они находятся в стандартном состоянии, т. е. для них  $\Delta H_{298f}^0 = 0$ ).

Переход от  $T = 298$  К к любой другой температуре  $T$  осуществляется по закону Кирхгофа. Для одной фазы

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_P^0 dT, \quad (1.5)$$

где  $C_P^0$  – удельная теплоемкость фазы при постоянном давлении, зависимость которой от температуры обычно представляют в виде ряда

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 - c^{(1)}/T^2. \quad (1.6)$$

Функции состояния обладают свойством аддитивности, поэтому тепловой эффект реакции можно определить как разность энталпий образования конечных и исходных веществ по закону Гесса:

$$\Delta H_T^0 \text{ реакции} = \sum \Delta H_{Tf}^0 \text{ конечн. в-в} - \sum \Delta H_{Tf}^0 \text{ исх. в-в} \quad (1.7)$$

Аналогично рассчитывается изменение энтропии.

Тогда для обобщенной химической реакции  $aA + bB = cC + dD$  изменение свободной энергии для любой температуры  $T$  равно

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT - T \left( \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^0}{T} dT \right), \quad (1.8)$$

где  $\Delta C_P^0 = cC_{PC}^0 + dC_{PD}^0 - aC_{PA}^0 - bC_{PB}^0$ .

Если неизвестна зависимость теплоемкости от температуры, то пользуются приближением Улиха:  $\Delta C_P^0 = \Delta C_{P298}^0 \neq f(T)$ . Тогда:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{P298}^0(T - 298) - T\Delta S_{298}^0 - T\Delta C_{P298}^0 \ln \frac{T}{298}. \quad (1.9)$$

Если при нагревании от 298 К до температуры  $T$  в системе имеет место фазовый переход (например, плавление или полиморфное превращение), то интегралы разбиваются на участки до и после фазового перехода и добавляются энталпия и энтропия фазового перехода (положительная энталпия фазового перехода, указанная в справочниках, для исходных веществ приобретает знак "- согласно (1.7):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\Phi, \text{п}}} \Delta C_P^{0(1)} dT + \Delta H_{\Phi, \text{п}} + \int_{T_{\Phi, \text{п}}}^T \Delta C_P^{0(2)} dT - T \left( \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\Phi, \text{п}}} \frac{\Delta C_P^{0(1)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\Phi, \text{п}}}{T_{\Phi, \text{п}}} + \int_{T_{\Phi, \text{п}}}^T \frac{\Delta C_P^{0(2)}}{T} dT \right). \quad (1.10)$$

Например, для системы  $B_{\text{TB}, (\text{ж})} = 1/2 B_2$  пар

$$\Delta C_P^{0(1)} = \frac{1}{2} C_{P B_2 \text{ пар}}^0 - C_{P B_{\text{TB}}}^0;$$

$$\Delta C_P^{0(2)} = \frac{1}{2} C_{P B_2 \text{ пар}}^0 - C_{P B_{\text{ж}}}^0 \quad (T_{\Phi, \text{п}} = T_{\text{пл. B}}).$$

Чтобы перейти от стандартных давлений  $P = 1$  ат. к реальным парциальным давлениям, используют уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{реал}}. \quad (1.11)$$

При равновесии  $\Delta G_T = 0$  и  $\Delta G_T^0 = -RT \ln \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{равн.}}$ , т. е.

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P, \quad (1.12)$$

где  $K_P$  – константа равновесия процесса.

Самопроизвольный процесс в прямом направлении возможен, если  $\Delta G_T < 0$ , т. е.

$$\left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{реал}} < K_P. \quad (1.13)$$

Комбинируя уравнения для 1 и 2 законов термодинамики, получаем фундаментальное уравнение состояния для закрытой системы:

$$dG \leq -SdT + VdP, \quad (1.14)$$

где первое слагаемое учитывает работу при изменении температуры, а второе – механическую работу при изменении давления. Такая система не обменивается с окружающей средой веществом. Чтобы учесть этот обмен, т. е. работу химического процесса, вводят понятие химического потенциала  $i$ -го компонента  $\mu_i = \partial G / \partial n_i$  при условии постоянства  $P, T, n_k \neq i$ , где  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента.

Тогда в фундаментальном уравнении состояния добавляется соответствующее слагаемое, что превращает это уравнение в фундаментальное уравнение состояния для открытых систем:

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (1.15)$$

Следует заметить, что учитывая в фундаментальном уравнении состояния работу в электрическом и магнитном полях, мы получаем термодинамическую характеристику таких важных для электронной техники параметров вещества, как диэлектрическая и магнитная проницаемости. Это еще раз подчеркивает фундаментальность термодинамического подхода и его место в современной науке.

## Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Тип химических связей и их прочность, а также тип кристаллической структуры вещества определяют такие фундаментальные характеристики материала, как температура плавления, период решетки, ширина запрещенной зоны и др. Однако свойства материала, связанные с явлениями переноса (вещества, заряда, тепловой энергии), прежде всего определяются точечными дефектами кристаллической решетки. Например, концентрация носителей заряда, электропроводность полупроводников, коэффициенты диффузии собственных и примесных атомов могут изменяться на много порядков при изменении концентрации дефектов в материале. Таким образом, основные электрофизические свойства полупроводниковых веществ (прежде всего тип и концентрация носителей заряда, их подвижность) определяются типом и концентрацией точечных дефектов кристаллической структуры. Поэтому выбор модели дефектов, удовлетворительно описывающей электрофизические

характеристики материала в широком диапазоне температур и давлений паров компонентов, является первоочередной задачей, определяющей идеологию физико-химического управления свойствами полупроводниковых материалов. Правомочность выбранной модели дефектов может быть установлена только путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными. Такими экспериментальными данными могут быть, например, зависимости типа и концентрации носителей заряда (или отклонения состава фазы от стехиометрии) от температуры и давления пара компонентов (как собственных, так и примесных).

## 2.1. Модели точечных дефектов в соединениях AB

Основным типом точечных дефектов, реализующихся в кристалле AB, являются: вакансии в подрешетках компонентов  $V_A$  и  $V_B$ , междоузельные атомы  $A_i$  и  $B_i$ , антиструктурное разупорядочение  $A_B$  и  $B_A$  (где  $A_B$  – атом A в узле B), а также атомы примеси в узле или междоузлии. Точечные дефекты могут быть нейтральными и электрически активными, выступая в роли как доноров, так и акцепторов. Для точного ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть особенности зонной структуры твердого тела.

Кристаллохимическая модель точечного дефекта включает в себя его структурную позицию, число избыточных или недостаточных по отношению к совершенному кристаллу валентных электронов, зарядовое состояние и энергию ионизации, а также энталпию образования дефекта. Для прогнозирования электрофизических свойств важно знать функциональные проявления дефекта (центры рекомбинации, рассеяния, прилипания носителей заряда и др.) [2], [5].

Общие правила электрофизического поведения дефектов таковы [6]:

1. Атом примеси замещения в узле действует как донор, если число его валентных электронов больше числа валентных электронов замещаемого атома, в противном случае – как акцептор. При этом количество электронов, которое может быть отдано или принято, равно разности чисел валентных электронов.

2. Атомы в междоузлиях действуют как доноры, если их внешняя электронная оболочка заполнена меньше чем наполовину (например, электроположительные атомы металлов). В противном случае они могут играть роль акцепторов.

3. Вакансии действуют как акцепторы, если число неспаренных электронов вблизи вакансии меньше половины числа валентных электронов в аналогичном месте совершенного кристалла. Например, при образовании  $sp^3$ -гибридной ковалентной связи в кристалле ZnS два валентных электрона атома серы должны быть переданы атому цинка. Это происходит потому, что для образования устойчивого октета у цинка есть только два валентных электрона ( $A^2$ ), а у серы – шесть ( $B^6$ ). Тогда отсутствие атома цинка создаст в месте его вакансии дефицит двух электронов. Такой дефект будет стремиться захватить два электрона. Следовательно, вакансия в подрешетке металла играет роль акцепторного центра, в то время как вакансия в подрешетке неметалла является донорным центром.

Таким образом, в зависимости от структурной позиции в кристаллической решетке один и тот же атом может быть как донором, так и акцептором: например, междоузельный атом  $Cu_i$  в PbS действует как донор, а атом Сурьи, замещающий атом Pb, является акцептором.

Для описания процессов образования и ионизации дефектов в кристаллах разработан метод квазихимических реакций [6], в рамках которого вакансии, электроны и дырки являются такими же равноправными структурными элементами, как атомы или ионы. Для квазихимических реакций справедливы все законы и методы термодинамики. В частности, законы сохранения реализуются в квазихимическом подходе в виде соблюдения балансов вещества, энергии, заряда и концентрации структурных позиций. Квазихимический метод позволяет сформировать следующие основные типы дефектных структур в реальных кристаллах AB:

1) структуры по Шотки (появление парных вакансий в обеих подрешетках за счет выхода атомов A и B на поверхность кристалла и деструкции решетки с поверхности):

$$0 = V_A + V_B + \Delta H_S;$$

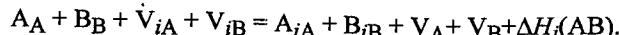
2) структуры по Френкелю (смещение атома из узла в междоузлие с образованием вакансии в узле):

$$A_A + V_i = A_i + V_A + \Delta H_F(A); \quad B_B + V_i = B_i + V_B + \Delta H_F(B);$$

3) антиструктурное разупорядочение (характерно только для ковалентных кристаллов и интерметаллидов, а также для катионов в решетке шпинели):

$$A_A + B_B = A_B + B_A + \Delta H_{AB \rightarrow BA};$$

4) междуузельное разупорядочение:



Эти четыре типа дефектных структур не связаны с отклонением состава кристалла от стехиометрии.

Отклонение состава кристалла от стехиометрического может быть описано только с учетом равновесия кристалл-пар путем введения следующих дефектных структур:

5) структуры вычитания, когда вакансии появляются в одной из подрешеток А или В при обработке фазы AB в парах противоположного компонента В или А:

$$1/2 B_2(\text{пар}) = B_B + V_A + \Delta H_{B_2} V_A;$$

$$A_{(\text{пар})} = A_A + V_B + \Delta H_{AV_B};$$

6) структуры внедрения:

$$A_{(\text{пар})} = A_i + \Delta H_{A_i};$$

$$1/2 B_2(\text{пар}) = B_i + \Delta H_{B_i}.$$

Для соединений AB, согласно изложенному выше, атом А в междуузлии выступает как донор, а атом В в междуузлии – как акцептор. Следует отметить, что образование структуры внедрения затруднено геометрически и энергетически в большей степени, чем структуры вычитания. Поведение атомов примеси в зависимости от их структурной позиции в узле или междуузлии кристаллической решетки также можно описать с помощью соответствующих квазихимических уравнений. Появление дефектов того или другого типа определяется энергетическими соотношениями и зависит от химического состава, типа химической связи и структуры соединения [7].

Обычно в кристалле присутствуют одновременно дефекты различных типов, но в разных концентрациях. Как правило, преобладает дефекты того типа, энталпия образования которого минимальна. Их учет чаще всего оказывается достаточным для описания свойств материала.

## 2.2. Квазихимическое описание процессов образования и ионизации точечных дефектов с учетом равновесия твердая фаза – пар

Получение бинарного соединения AB с заданным составом в пределах области гомогенности фазы осуществляется в условиях бивариантных равновесий [8], [9]. Это означает, что в процессе отжига или синтеза материала не-

обходимо поддерживать постоянными два параметра:  $T_{AB} = \text{const}$  и  $P_{B_2} = \text{const}$  (или  $P_A = \text{const}$ ). Условия бивариантного равновесия реализуются экспериментально с помощью создания двухзонной печи, в которую помещают вакуумированную и запаянную кварцевую ампулу. В одном конце ампулы находится соединение AB произвольного состава, в другом – навеска компонента В или А. Температуры обоих концов в процессе синтеза поддерживаются постоянными. Температура  $T_{AB}$ , при которой находится образец, характеризует температуру обработки, а температура  $T_A$  (или  $T_B$ ), при которой находится компонент А (или В), задает парциальное давление  $P_A$  (или  $P_{B_2}$ ).

Следует отметить, что парциальные давления компонентов  $P_A$  и  $P_{B_2}$  в условиях реализации равновесия твердая фаза AB – пар компонента В (или А) связаны через константу диссоциации  $K_{AB}$ :

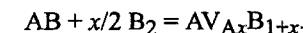
$$AB_{(\text{тв})} = A_{(\text{пар})} + 1/2 B_2(\text{пар}); \quad K_{AB} = P_A P_{B_2}^{1/2} = \text{const} \text{ при } T_{AB} = \text{const}.$$

Равновесие  $B_{(\text{тв}, \text{ж})} = 1/2 B_2(\text{пар})$  согласно правилу фаз является моновариантным:  $C = k - r + N = 1 - 2 + 2 = 1$ . Следовательно, устанавливая температуру  $T_B$ , мы однозначно задаем давление пара  $P_{B_2}$ . Температурная зависимость  $P_{B_2}$  над конденсированной фазой В определяется уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$P = P_0 \exp(-\Delta H_{\text{исп}}/(RT)).$$

Для описания равновесия кристалл-пар квазихимическим методом выберем модель структуры вычитания и тепловых дефектов по Шотки.

Пусть бинарный кристалл AB находится в равновесии с газовой фазой, содержащей электроотрицательный компонент В в виде молекул  $B_2$ . В этом случае отклонения от стехиометрического состава AB обеспечиваются при высоких давлениях  $P_{B_2}$  поглощением компонента В из газовой фазы. В рамках модели структуры вычитания подрешетка компонента В достраивается с поверхности AB с одновременным появлением вакансий в подрешетке А:



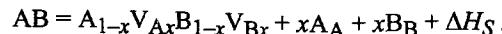
При низких парциальных давлениях  $P_{B_2}$  – наоборот:



Как известно, тепловая энергия твердого тела подчиняется статистике Максвелла–Больцмана, при этом каждый атом колеблется со своей частотой

(энергией). Тогда атомы, имеющие достаточную энергию, могут перейти на поверхность кристалла, оставив вакансии в своих подрешетках.

При каждой температуре в бинарном кристалле AB существует определенная концентрация тепловых парных дефектов по Шотки, определяемых следующим полным уравнением:



Константа равновесия этой реакции  $K_S^x = [V_A]^x[V_B]^x$  или  $K_S = [V_A][V_B]$ . Так как в константу равновесия входят только вакансии  $V_A$  и  $V_B$ , то полное уравнение образования дефектов по Шотки заменяют кратким. В дальнейшем мы всюду будем использовать только краткую форму квазихимических уравнений.

Итак, процесс образования дефектов по Шотки можно кратко представить так:

$$0 = V_A + V_B + \Delta H_S; K_S = [V_A][V_B] = K_S^0 \exp(-\Delta H_S/(kT)), \quad (2.1)$$

где  $[V_A]$  и  $[V_B]$  – концентрации вакансий;  $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$  эВ/К – постоянная Больцмана,  $k = R/N_A$  (постоянную  $k$  применяют при расчетах энергии на одну частицу, при расчетах энергии на один моль частиц применяют универсальную газовую постоянную  $R$ );  $\Delta H_S$  – энталпия образования дефектов по Шотки. Чтобы выяснить смысл  $K_S^0$ , воспользуемся уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0; \ln K = \Delta S_T^0/R - \Delta H_T^0/(RT);$$

$$K = \exp(\Delta S_T^0/R) \exp(-\Delta H_T^0/(RT)) = K^0 \exp(-\Delta H_T^0/(RT)).$$

Таким образом, предэкспоненциальный множитель  $K^0$  всегда имеет смысл энтропийного члена, связанного с тепловым разупорядочиванием кристалла.

Для теплового беспорядка по Шотки в расчете на одну вакансию

$$K_S^0 = \exp(\Delta S/k) = (\nu/\nu_1)^q; \quad \ln K_S^0 = \Delta S/k = q \ln(\nu/\nu_1);$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{кол}} = k q \ln(\nu/\nu_1),$$

где  $\nu$  и  $\nu_1$  – частота колебаний частиц в бездефектном кристалле и рядом с вакансией соответственно,  $q$  – число частиц около вакансии.

Так как все константы равновесия в функции от температуры изменяются по экспоненте:  $K = K^0 \exp(-\Delta H/(RT))$ , а  $\ln K = \ln K^0 - \Delta H/(RT)$ , то в коор-

динатах  $\ln K = f(1/T)$  мы имеем уравнение линии, наклон которой определяет энергию активации процесса:

$$\Delta H = R [\ln(K_{T_2}) - \ln(K_{T_1})] / [(1/T_1) - (1/T_2)].$$

При этом  $\ln K^0 = \Delta S/R$  отвечает значению  $\ln K$  при  $1/T = 0$ . Условно считаем, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры, что справедливо лишь для узкого интервала температур.

В рамках модели структуры вычитания процесс деструкции подрешетки В с появлением вакансий в подрешетке А при обработке соединения AB парами компонента В записывают следующим образом:

$$\begin{aligned} 1/2 B_2(\text{пар}) &= B_B + V_A + \Delta H_{B_2V}; \\ K_{B_2V} &= [V_A]/P_{B_2}^{1/2} = K_{B_2V}^0 \exp(-\Delta H_{B_2V}/(kT)). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Аналогичные уравнения соответствуют равновесию  $AB_{(\text{тв})} = A_{(\text{пар})}$ :

$$A_{(\text{пар})} = A_A + V_B + \Delta H_{AV}; \quad K_{AV} = [V_B]/P_A = K_{AV}^0 \exp(-\Delta H_{AV}/(kT)).$$

Сочетание этого уравнения с уравнениями (2.1) и (2.2) приводит к константе сублимации с полной диссоциацией в паровой фазе (далее – константа диссоциации)

$$P_A P_{B_2}^{1/2} = K_{AB} = K_S^0 / (K_{B_2V} K_{AV}),$$

отвечающей реакции  $AB_{(\text{тв})} = A_{(\text{пар})} + 1/2 B_2(\text{пар})$ .

Мы считаем, что пар компонента А одноатомный, а пар компонента В состоит в основном из молекул  $B_2$ . Это достаточно справедливо для соединений  $A^2B^6$  и  $A^4B^6$ . Компонент  $B^6$  (S, Se, Te) имеет сложный состав пара. Например, сера имеет состав пара  $S_n$ , где  $n = 2 \dots 8$ . Однако при высокой температуре ( $>600$  °C) в паровой фазе преобладают молекулы  $S_2$ .

Электронно-дырочное равновесие в полупроводнике учитывается через реакцию образования пары электрон–дырка за счет перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости:

$$\begin{aligned} 0 &= e^- + h^+ + \Delta E_i; \quad [e^-] = n; \quad [h^+] = p; \\ K_i &= n p = K_i^0 \exp(-\Delta E_i/(kT)) \end{aligned} \quad (2.3)$$

В собственном полупроводнике

$$n = p = N^* \exp(-\Delta E_i/(2kT)),$$

где  $N^* = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$  – эффективная плотность энергетических состояний в зоне проводимости или в валентной зоне:  $m^*$  – эффективная масса плотности состояний в соответствующей зоне,  $h$  – постоянная Планка.

Точечные дефекты могут присутствовать в кристаллах не только как структурные несовершенства, но и как электрически активные центры. Поэтому они играют роль акцепторов или доноров, однократно или многократно ионизированных. Каждый дефект имеет определенную энергию ионизации и может быть охарактеризован соответствующим уровнем, расположенным в запрещенной зоне.

Процесс ионизации вакансий в подрешетке А и В может быть описан следующими уравнениями:

$$V_A = V_A^- + h^+ + E_A; K_A = [V_A^-]p/[V_A] = K_A^0 \exp(-E_A/(kT)); \quad (2.4)$$

$$V_B = V_B^+ + e^- + E_B; K_B = [V_B^+]n/[V_B] = K_B^0 \exp(-E_B/(kT)), \quad (2.5)$$

где  $E_A$  и  $E_B$  – энергии ионизации акцепторного и донорного центров, созданных вакансиями  $V_A$  и  $V_B$  соответственно;  $K_A^0$  и  $K_B^0$  имеют смысл плотности энергетических состояний. Энергии активации  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $\Delta E_i$  определяют экспериментально (например, из температурной зависимости концентрации носителей заряда, исследуемой методом эффекта Холла).

Закон сохранения заряда реализуется через уравнение электронейтральности в рамках выбранной модели дефектов (число положительных зарядов в фазе АВ должно быть равно числу отрицательных зарядов):

$$n + [V_A^-] = p + [V_B^+]. \quad (2.6)$$

Условие материального баланса учитывает равенство количеств структурных позиций в подрешетках А и В:

$$[A_A] + [V_A] + [V_A^-] = [B_B] + [V_B] + [V_B^+]; \quad (2.7)$$

$$\delta = [A_A] - [B_B] = [V_B] + [V_B^+] - [V_A] - [V_A^-],$$

где  $\delta$  – отклонение состава фазы АВ от стехиометрического.

Таким образом, в рамках выбранной модели дефектов имеем систему из семи уравнений (2.1)–(2.7) с семью неизвестными:

$$[V_A], [V_B], [V_A^-], [V_B^+], n, p, P_{B_2}.$$

Число неизвестных, как и число связывающих их уравнений, естественно, определяется выбранной моделью точечных дефектов в кристалле АВ.

### 2.3. Решение системы уравнений, связывающих константы равновесия квазихимических реакций

Для решения системы уравнений (2.1)–(2.7) в качестве задаваемого аргумента выбирают парциальное давление пара неметалла  $P_{B_2}$  или давление пара металла  $P_A$ . Эти давления связаны между собой через константу диссоциации  $K_{AB} = P_A P_{B_2}^{1/2} = \text{const}$  при  $T_{AB} = \text{const}$ , что делает возможным пересчет  $P_A$  в  $P_{B_2}$  и наоборот. Парциальные давления  $P_{B_2}$  (или  $P_A$ ) удобно задавать технологически через температуру источника с компонентом В (или А).

Так как энергия активации  $\Delta H_{B_2V}$  определяется наиболее трудно, то константу  $K_{B_2V}$  вводят в аргумент в форме  $R = P_{B_2}^{1/2} K_{B_2V}$ .

Ввиду того, что решение системы уравнений в общем случае является трудоемкой задачей, общепринято применять приближение Броувера [6]. Смысл приближения состоит в аппроксимации уравнения электронейтральности (2.6) для различных областей давлений  $P_{B_2}$ , ограничившихся наибольшими слагаемыми:

Область I – малые значения  $P_{B_2}$ :  $n = [V_B^+]$  – фаза АВ имеет  $n$ -тип проводимости, причем поставщиком электронов являются ионизированные вакансию неметалла.

Область III – большие значения  $P_{B_2}$ :  $p = [V_A^-]$  – фаза АВ  $p$ -типа проводимости за счет ионизации вакансий в подрешетке металла.

В промежуточной области II (инверсия типа электропроводности) возможны два варианта приближения Броувера: для полупроводников при  $K_i > K'_S$   $n = p$  (в области II' концентрация свободных носителей заряда значительно превышает концентрации заряженных точечных дефектов, что характерно для электронных полупроводников); для полупроводников при  $K_i < K'_S$   $[V_A^-] = [V_B^+]$  (в области II" концентрации заряженных точечных дефектов значительно больше концентраций свободных носителей заряда, что более вероятно для широкозонных полупроводников). Константа равновесия  $K'_S = [V_A^-][V_B^+]$  учитывает процесс образования вакансий по Шотки и про-

цесс их ионизации, т. е. описывает равновесие заряженных парных вакансий по Шотки:  $0 = V_A^- + V_B^+ + \Delta H'_S$ .

Различие в энергии заряженных и нейтральных вакансий  $\Delta E$  определяется процессом передачи электрона от вакансии  $V_B$  к вакансии  $V_A$ :

$$0 = V_A + V_B + \Delta H_S; \quad V_A + V_B = V_A^- + V_B^+ + \Delta E.$$

Из энергетической диаграммы кристалла AB с вакансиями  $V_A$  и  $V_B$  (рис. 2.1) следует, что  $\Delta E = \Delta E_i - E_A - E_B$ .

Если уровень  $V_A^-$  лежит ниже уровня  $V_B^+$ , то комбинация из заряженных дефектов представляет устойчивое, а из нейтральных дефектов – возбужденное состояние. При этом электрон, переходя от вакансии  $V_B$  к  $V_A$ , не становится квазисвободным, т. е. не принимает участие в процессе электропроводности и не меняет концентрацию носителей заряда  $n$ .

Таким образом, энталпия образования заряженных дефектов по Шотки  $\Delta H'_S = \Delta H_S - (\Delta E_i - E_A - E_B)$ .

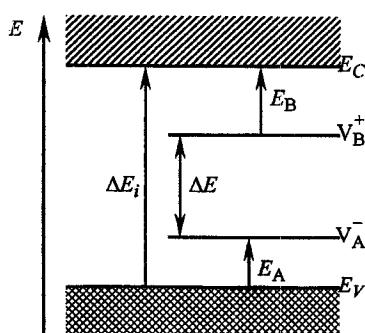


Рис. 2.1. Энергетическая диаграмма соединения AB с дефектами по Шотки

в зависимости от  $\lg P_{B_2}$  будут иметь наклоны  $\pm 1/2$  – для нейтральных дефектов,  $\pm 1/4$  – для однократно заряженных дефектов и  $\pm 1/6$  – для двукратно заряженных дефектов, не предусмотренных в нашей модели.

Выражения для концентраций точечных дефектов и носителей заряда, полученные в результате решения системы уравнений (2.1)–(2.7) для различных областей приближения условия электронейтральности, представлены в табл. 2.1. Из нее видно, что все концентрации являются простыми степенными функциями  $R$ . Тогда графики зависимости логарифмов концентраций от логарифма  $R$  представляют собой прямые линии с наклонами 0,  $\pm 1/2$ ,  $\pm 1$ . Так как  $R = P_{B_2}^{1/2} K_{B_2} V$ , то эти же графики в

зависимости от  $\lg P_{B_2}$  будут иметь наклоны  $\pm 1/2$  – для нейтральных дефектов,

$\pm 1/4$  – для однократно заряженных дефектов и  $\pm 1/6$  – для двукратно заряженных дефектов, не предусмотренных в нашей модели.

Таблица 2.1

Концентрации точечных дефектов и носителей заряда в различных областях приближения Броувера [6]

[ ]	Область I $n = [V_B^+]$	Область II' $n = p$	Область II'' $[V_A^-] = [V_B^+]$	Область III $p = [V_A^-]$
$n$	$[K_i K'_S (K_A R)]^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$K_i K'_S^{1/2} / (K_A R)$	$K'_i / (K_A R)^{1/2}$
$p$	$[K_A R K'_i / K'_S]^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$K_A R / (K'_S)^{1/2}$	$(K_A R)^{1/2}$
$[V_A^-]$	$[K_A R K'_S / K_i]^{1/2}$	$K_A R / K_i^{1/2}$	$(K'_S)^{1/2}$	$(K_A R)^{1/2}$
$[V_B^+]$	$[K_i K'_S (K_A R)]^{1/2}$	$K_i^{1/2} K'_S / (K_A R)$	$(K'_S)^{1/2}$	$K'_S / (K_A R)^{1/2}$
$[V_A]$	$R$	$R$	$R$	$R$
$[V_B]$	$K_i K'_S (K_A K_B R)$	$K_i K'_S / (K_A K_B R)$	$K_i K'_S / (K_A K_B R)$	$K_i K'_S / (K_A K_B R)$

Поэтому на экспериментально полученных зависимостях  $\ln \sigma = f(\ln P_{B_2})$  или  $\ln n(p) = f(\ln P_{B_2})$  именно по наклону прямых определяют степень ионизации точечных дефектов, а значит, и модель точечных дефектов, определяющих механизм электропроводности в кристалле AB.

#### 2.4. Расчет граничных значений давлений пара компонентов

Для определения области давлений пара компонентов, в которой реализуется выбранная модель точечных дефектов, необходимо вначале рассчитать значения давлений, отвечающих границам между различными областями.

Рассмотрим, например, расчет инверсного давления пара неметалла  $P_{B_2 \text{ инв}}$ . Для этого в области II' для электронного полупроводника определим точку, отвечающую термодинамическому  $p-n$  переходу:  $[V_A^-] = [V_B^+]$ . Подставим в это равенство соответствующие формулы из табл. 2.1:

$$K_A R / K_i^{1/2} = K_B K'_S (R K_i^{1/2}); \quad R^2 = K_B K'_S / K_A;$$

$$P_{B_2 \text{ инв}} = (R / K_{B_2} V)^2 = K'_S K_B / (K_A K_{B_2}^2 V).$$

При инверсном давлении фаза AB с избытком A ( $n$ -тип, наличие вакансий в подрешетке B) переходит в фазу AB с избытком B ( $p$ -тип, т. е. появление вакансий в подрешетке A).

Для расчета  $P_{B_2 \text{ инв}}$  полупроводника в области II'' выбираем равенство  $n = p$  и подставляем соответствующие выражения из графы II'' табл. 2.1.

Аналогично можно определить давление  $P_{B_2}^{I-II}$ , отвечающее границе между областями I и II. Приравняем для этого, например, выражения для  $n$  в областях I и II.

$$[K_i K'_S (K_A R)]^{1/2} = K_i^{1/2}; \quad K'_S = K_S K_A K_B / K_i;$$

$$R = K'_S / K_A = K_S K_A K_B / (K_i K_A) = P_{B_2}^{1/2} K_{B_2} V; \quad P_{B_2}^{I-II} = [K_S K_B / (K_i K_{B_2} V)]^2.$$

Аналогично определяется давление  $P_{B_2}^{II-III}$ .

## 2.5. Расчет и построение зависимостей концентрации точечных дефектов и носителей заряда от давления пара и температуры

Анализ таблицы показывает, что все концентрации являются простыми степенными функциями  $R$ , причем концентрации нейтральных дефектов во всех областях определяются одинаковыми зависимостями. Это естественно, так как они не входят в уравнение электронейтральности, т. е. не аппроксимируются приближением Броувера.

Графики зависимостей логарифмов концентраций от  $\lg R$  представляют собой прямые линии с наклонами 0,  $\pm 1/2$ ,  $\pm 1$  и имеют различный вид для  $K_i > K'_S$  и  $K_i < K'_S$ . Для случая  $K_i > K'_S > K_S$  полупроводник во всем интервале изменения давлений  $P_{B_2}$  остается электронным, в то время как для случая  $K'_S > K_i > K_S$  вблизи стехиометрического состава концентрации заряженных вакансий больше концентрации электронов и дырок, т. е. электропроводность обеспечивается заряженными дефектами. Однако в любом случае принимают участие оба механизма проводимости. Следует помнить, что подвижность дефектов значительно меньше подвижности электронов, и проводимость часто обеспечивается электронами, хотя их концентрация в данной области не является преобладающей.

Зависимость концентрации точечных дефектов и отклонения от стехиометрии кристалла AB от парциального давления  $P_{B_2}$  для случая  $K'_S > K_i > K_S$  при  $T = \text{const}$  представлена на рис. 2.2.

При низких  $P_{B_2}$  концентрация  $V_A$  очень мала, а концентрация  $V_B$  велика. Основными носителями заряда являются электроны, поставщиком которых служит ионизация вакансий  $V_B$ , т. е. уравнение электронейтральности имеет вид:  $n = [V_B^+]$ . Из табл. 2.1 видно, что  $[V_A^-] \sim R^{1/2}$ ,  $[V_A] \sim R$ ,  $n \sim R^{-1/2}$ ,

$p \sim R^{1/2}$ . Таким образом, на графике  $\lg [ ] = f(\lg R)$  в области I  $[V_B^+]$  и  $n$  уменьшаются (тангенс угла наклона  $-1/2$ ), а  $[V_A^-]$  и  $p$  возрастают (тангенс угла наклона  $+1/2$ ). При увеличении  $P_{B_2}$  в области II (уравнение электронейтральности  $[V_A^-] = [V_B^+]$ ) концентрация дырок растет с тангенсом угла наклона  $+1$ , и в области III дырки становятся преобладающими носителями заряда ( $p = [V_A^-]$ ).

На том же рисунке внизу показана зависимость отклонения от стехиометрии от  $\lg R$ . Переход от состояния с избытком атомов A к состоянию с из-

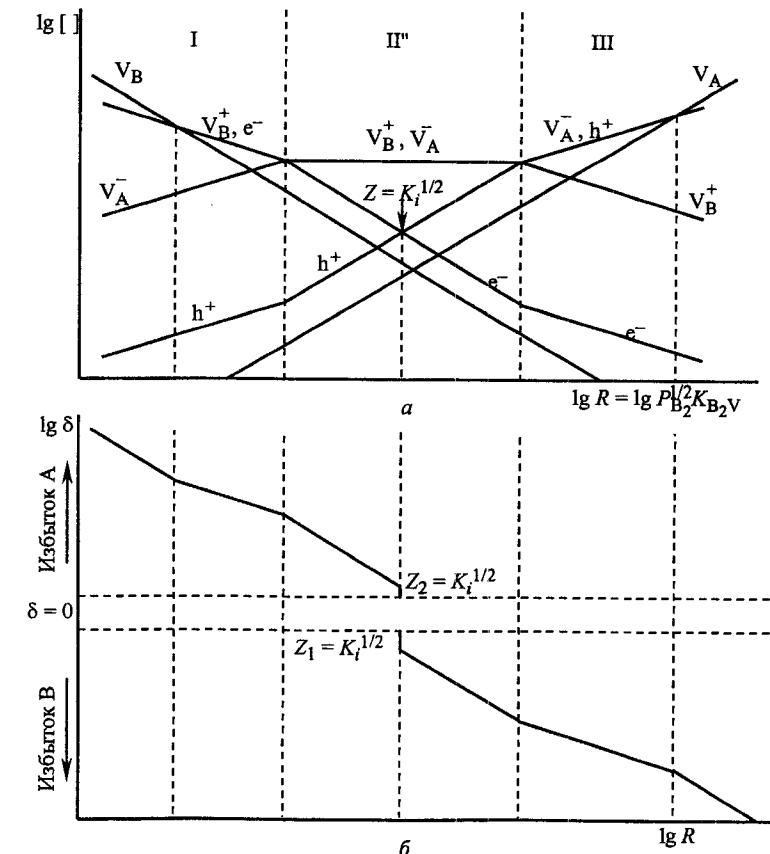


Рис. 2.2. Зависимость состава кристалла AB от парциального давления пара летучего компонента для случая  $K'_S > K_i > K_S$  при  $T = \text{const}$ : a – концентрации точечных дефектов; б – отклонение от стехиометрии

бытком атомов В происходит в точке, где  $n = p = K_i^{1/2}$ . Этот переход является скачкообразным, так как  $\delta$  в очень узком интервале  $P_{B_2}$  изменяется от положительного значения в точке  $+\delta = K_i^{1/2}$  до отрицательного в точке  $-\delta = K_i^{1/2}$ . Это делает практически невозможным синтез кристалла, в котором воспроизводимое значение отклонения от стехиометрии было бы меньше  $K_i^{1/2}$ .

Аналогичным образом можно показать, что у электронного полупроводника ( $K_i > K'_S$ ) термодинамически малоразличимы состояния с  $\delta < K'_S$  (для кристалла с разупорядочением по Шотки) или с  $\delta < K'_F$  (для кристалла с разупорядочением по Френкелю).

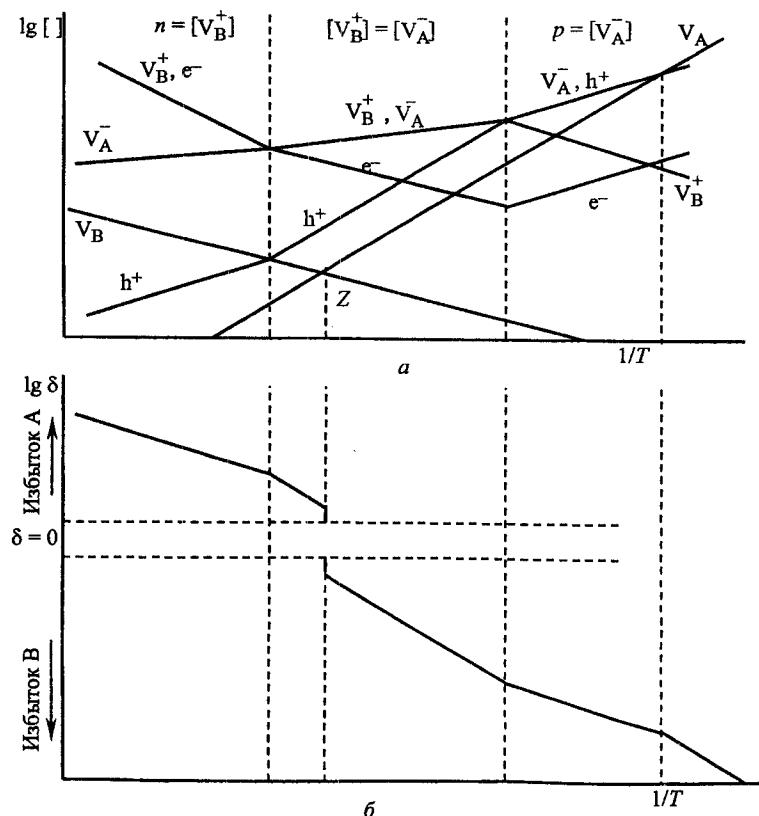


Рис. 2.3. Зависимость состава кристалла АВ от обратной температуры для случая, когда  $K'_S > K_i > K_S$  и  $P_{B_2} = \text{const}$ : а – концентрации точечных дефектов; б – отклонение от стехиометрии

Расчет концентраций точечных дефектов в зависимости от парциального давления пара неметалла при нескольких температурах позволяет построить их зависимость от температуры при  $P_{B_2} = \text{const}$ .

На рис. 2.3 представлена зависимость  $\lg [ ] = f(1/T)$  для кристалла АВ при  $P_{B_2} = \text{const}$  для случая  $K'_S > K_i > K_S$ . Легко видеть, что при  $P_{B_2} = \text{const}$  изменение температуры приводит к изменению концентрации всех точечных дефектов и нестехиометрии кристалла. С этим необходимо считаться при синтезе материалов со свойствами, зависящими от дефектности структуры. Из рис. 2.3 следует, что при некоторой температуре, отвечающей точке  $Z$ , нестехиометрия кристалла резко изменяется от положительных к отрицательным значениям  $\delta$ .

Так как скачок  $\delta$  определяется значением константы собственного разупорядочения ( $K'_S$  и  $K_i$  для областей II' и II'' соответственно), а эта величина уменьшается с понижением температуры, для получения строго стехиометрических кристаллов рекомендуется осуществлять синтез при возможно более низкой температуре. Но при этом следует иметь в виду, что снижение температуры увеличивает время установления равновесия.

Как правило, кристалл выращивают или подвергают термообработке при высокой температуре, а измерения свойств проводят при низкой. При этом кристалл быстро охлаждают, стремясь сохранить высокотемпературное равновесие дефектов. Насколько это возможно, определяется соотношением времени охлаждения  $\tau_C$  и времени диффузии точечных дефектов

$$\tau_C = C_p d^2 / \alpha,$$

где  $C_p$  – удельная теплоемкость,  $d$  – наименьший размер образца,  $\alpha$  – теплопроводность. Время диффузии сильно зависит от температуры. Существует критическая температура, выше которой замораживание дефектов осуществить не удается. Поэтому температура обработки выбирается меньше, чем  $0,75 T_{\text{пл}}$ . Электронное равновесие устанавливается мгновенно, т. е. его заморозить невозможно. Существует возможность захвата электронов и дырок атомными дефектами, что делает их нейтральными. При "закалке" кристаллов с дефектами обычно оправдывается допущение о том, что собственные дефекты, обусловленные отклонением от стехиометрии, замораживаются. При этом для материалов с большой энергией ионизации дефектов все атомные дефекты становятся нейтральными, а графики после охлаждения

очень похожи на соответствующие графики, описывающие высокотемпературные равновесия. Благодаря этому соответствуя измерения, выполненные на закаленных кристаллах, можно использовать для изучения состояния кристалла при высокой температуре [6].

## 2.6. $P_{B_2}$ - $T$ - $x$ -диаграммы и их применение для определения термодинамических условий получения фазы АВ с заданными свойствами

Наиболее полным источником информации для определения энергетических характеристик квазихимических реакций является  $P_{B_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмма состояния, описывающая равновесие  $AB_{\text{тв}} - B_2$  пар [10], [11].

$P$ - $T$ - $x$ -диаграмма состояния является трехмерной объемной диаграммой, экспериментальные исследования которой являются серьезной физико-химической задачей, а корректное использование ее требует специальной подготовки. Поэтому в физической химии фаз переменного состава чаще используют  $P_{B_2}$ - $T$ - (или  $P_A$ - $T$ -) проекцию  $P$ - $T$ - $x$ -диаграммы состояния, причем координату  $x$  вносят на эту проекцию в виде изоконцентрат, т. е. линий равного отклонения от стехиометрии. Такая  $P_{B_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмма изображается на плоскости, но учитывает все три параметра состояния бинарной фазы переменного состава.

$P_{B_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмма обычно изображается в координатах  $\lg P_{B_2} = f(1/T_{\text{AB}})$  или  $\lg P_A = f(1/T_{\text{AB}})$  и является результатом исследования равновесия твердая фаза АВ –  $B_2$  пар методом, описанным в 2.2.  $P_{S_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмма для сульфида свинца (по [6]) представлена на рис. 2.4. Линия  $ABCDEF$  описывает равновесие трех фаз: твердой, жидкой и пара.

Для построения диаграммы  $P_{B_2}$ - $T$ - $x$  требуется трудоемкое научное исследование, включающее большую серию экспериментов. Чтобы построить только одну точку на этой диаграмме, устанавливают равновесие твердая фаза АВ – пар  $B_2$ , для чего выдерживают образец АВ при температуре  $T_{\text{AB}}$ , а компонент В – при температуре  $T_B$  в течение времени, достаточного для диффузии В в АВ ( $T_B < T_{\text{AB}}$ ). Это время рассчитывают методами диффузионной кинетики, что является серьезной самостоятельной задачей. После достижения равновесия проводят "закалку" (быстрое охлаждение) образца.

Считается, что при "закалке" высокотемпературное равновесие дефектов сохраняется, а электроны распределяются по энергетическим состояниям в соответствии с температурой.

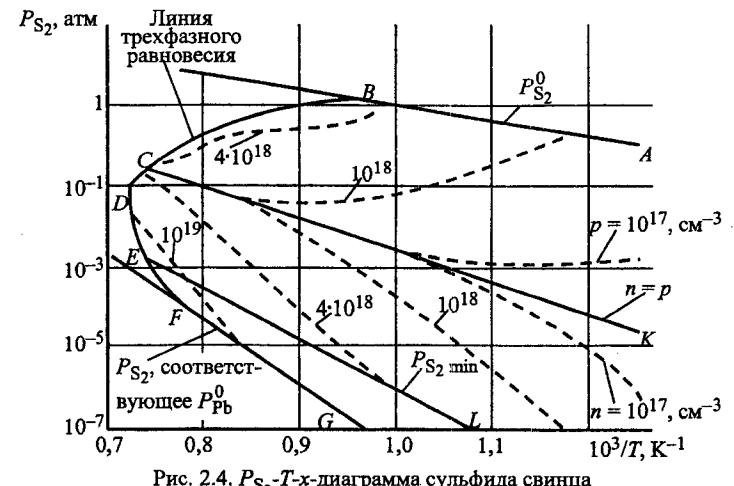


Рис. 2.4.  $P_{S_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмма сульфида свинца

Для сохранения высокотемпературного равновесия дефектов  $T_{\text{AB}}$  должна быть меньше  $0,75 T_{\text{пл}}(\text{AB})$ . При большей температуре высокая скорость диффузии дефектов не позволяет сохранить их высокотемпературные концентрации. На закаленном образце методом эффекта Холла измеряют тип и концентрацию носителей заряда.

Для описания электрофизических свойств в соединениях  $A^2B^6$  и  $A^4B^6$  обычно применяют модели дефектов по Шотки (вакансии в подрешетках А и В:  $V_A$  и  $V_B$ ) и по Френкелю (атом А в междоузлии). Условно будем считать, что вакансия в подрешетке В (или атом А в междоузлии) при однократной ионизации дает один электрон в зону проводимости, создавая  $n$ -тип проводимости, а вакансия в подрешетке А дает дырку в валентную зону, обеспечивая  $p$ -тип проводимости. Таким образом, один эксперимент дает следующие параметры:  $P_{B_2}$ ,  $T_{\text{AB}}$ ,  $x$  (значение  $x$  численно равно концентрации электронов  $n$  или концентрации дырок  $p$ ), что обеспечивает построение одной точки на  $P_{B_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмме. Меняя  $T_{\text{AB}}$  и  $P_{B_2}$  (через изменение  $T_B$ ), находят положение остальных точек на диаграмме.

Если поддерживать  $T_{AB} = \text{const}$ , а  $T_B$  увеличивать от эксперимента к эксперименту, то в итоге получим  $T_{AB} = T_B$ . Поэтому сверху диаграмма ограничена линией температурной зависимости давления пара  $P_{B_2}$  над чистым компонентом B:  $\ln P_{B_2} = -\Delta H_{\text{исп(B)}}/(RT) + \Delta S_{\text{исп(B)}}/R$ .

На рис. 2.4 это линия AB. Эта линия часто совпадает с границей области гомогенности фазы AB со стороны компонента B (если пар над AB с избытком B состоит в основном из молекул  $B_2$ , т. е.  $P_{B_2} \gg P_{AB}$ ).

Выбор компонента B в качестве компонента, фиксирующего состав пара, определяется условием:  $P_{B_2} > P_{B_2\text{min}}$ .

В противном случае величина  $P_{B_2}$  определяется температурой отжига  $T_{AB}$  (как результат диссоциации AB). Чтобы уменьшить  $P_{B_2}$  и достичь условия  $P_{B_2} < P_{B_2\text{min}}$ , компонент B в ампуле заменяют компонентом A.

Соединение AB всегда частично диссоциирует по уравнению:

$\text{AB}_{(\text{тв})} = \text{A}_{(\text{пар})} + 1/2\text{B}_{2(\text{пар})}$ ,  $K_{AB} = P_A P_{B_2}^{1/2} = \text{const}$  при  $T_{AB} = \text{const}$ ;  
 $P_{B_2}^{1/2} = K_{AB}/P_A$ . Увеличивая  $T_A$  при  $T_{AB} = \text{const}$ , увеличиваем  $P_A$  и, следовательно, уменьшаем  $P_{B_2}$ . При  $T_A = T_{AB}$  имеем минимальное давление  $P_{B_2}$ , т. е. снизу диаграмма ограничена линией температурной зависимости  $P_A$  над чистым компонентом A, причем давление  $P_A$  пересчитано в давление  $P_{B_2}$  через константу равновесия  $K_{AB}$  (линия FG на рис. 2.4). Таким образом, нижняя область диаграммы ограничивается кривой давления насыщенного пара над чистым компонентом A или фазой, находящейся в равновесии с нестехиометрическим AB со стороны избытка A, верхняя – над чистым B или фазой, находящейся в равновесии с нестехиометрическим AB со стороны избытка B. Например, на  $T$ - $x$ -проекции диаграммы состояния системы Pb–O правее PbO существует соединение  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , поэтому  $P_{O_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмма для PbO сверху ограничена линией равновесного давления O над сосуществующими фазами PbO и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  [7].

Состав фазы AB в пределах ее области гомогенности изображается на  $P_{B_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмме с помощью изоконцентрат – линий одинакового отклонения состава фазы от стехиометрии. Пусть  $T_{AB} = \text{const}$ , а  $P_{B_2}$  увеличиваем. Процесс заполнения вакансий в подрешетке B и переход от фазы AB  $n$ -типа

проводимости к соединению AB стехиометрического состава происходит по уравнению  $\text{AB}_{1-y}\text{V}_y + y/2\text{B}_2 = \text{AB}$ .

Дальнейшее увеличение  $P_{B_2}$  создает вакансии в подрешетке компонента A, т. е.  $p$ -тип проводимости:  $\text{AB} + x/2\text{B}_2 = \text{AV}_{Ax}\text{B}_{1+x}$ .

Линия термодинамического  $p$ - $n$ -перехода отвечает условию  $p = n$ , т. е. показывает температурную зависимость давления пара  $P_{B_2}$  над соединением AB стехиометрического состава (линия CK на рис. 2.4). Выше линии  $p = n$  изображено давление  $P_{B_2}$  над фазой  $p$ -типа проводимости, ниже – над фазой  $n$ -типа проводимости.

Линия минимального общего давления в системе определяется следующим образом:

$$\text{AB}_{(\text{тв})} = \text{A}_{(\text{пар})} + 1/2\text{B}_{2(\text{пар})}; \quad K_{AB} = P_A P_{B_2}^{1/2}; \quad P = P_A + P_{B_2} + P_{AB}.$$

Достаточным критерием минимума функции  $P = f(P_{B_2})$  является условие  $dP/dP_{B_2} = 0$ , из которого следует:  $2P_{B_2\text{min}} = P_A \text{min} = 2^{1/3}(K_{AB})^{2/3}$ .

Таким образом, минимуму общего давления пара отвечает стехиометрический состав паровой фазы (линия EL на рис. 2.4).

$P_{S_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмма для сульфида свинца позволяет рассчитать термодинамические условия получения фазы PbS с заданным типом и концентрацией носителей заряда. Покажем, например, расчет этих условий для получения PbS  $n$ -типа проводимости с концентрацией электронов  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Для этого на  $P_{S_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмме PbS найдем линию изоконцентраты  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Выберем  $T_{\text{PbS}} < 0,75T_{\text{пл}}$ . Например:  $T_{\text{пл(PbS)}} = 1400 \text{ К}$ ,  $T_{\text{PbS}} = 1000 \text{ К}$ . Проведем вертикальную изотерму для  $T_{\text{PbS}} = 1000 \text{ К}$ , т. е. при  $10^3/T = 1$ . Изотерма пересечет изоконцентрату  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при давлении  $P_{S_2}$ , значение которого определяем по ординате  $\lg P_{S_2}$ . Затем по известной зависимости давления пара  $P_{B_2}$  над чистым компонентом B рассчитываем температуру  $T_B$ . Для этого можно использовать ту же  $P_{S_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмму: через точку пересечения изотермы и изоконцентраты проведем горизонталь ( $P_{S_2} = \text{const}$ ) до пересечения с линией  $P_{S_2}$  над чистым компонентом S в функции от температуры, ограничивающей диаграмму сверху. Последнюю точку пересечения проецируем на ось

$10^3/T$ . Это и будет искомая температура  $T_S$ . Таким образом, конец ампулы с образцом PbS должен находиться при температуре  $T_{\text{PbS}}$ , а конец ампулы с компонентом S – при  $T_S$ . Соблюдение этих термодинамических условий обеспечивает получение PbS с  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

## 2.7. Применение $P_{\text{B}_2}$ - $T$ - $x$ -диаграммы для определения энергии активации квазихимических процессов

Каждая линия  $P_{\text{B}_2}$ - $T$ - $x$ -диаграммы имеет определенный наклон, который характеризует алгебраическую сумму энергий активации различных процессов. Комбинация этих процессов определяется соответствием линии диаграммы определенной модели точечных дефектов [6].

Покажем, например, какому набору энергий активации отвечает линия термодинамического  $p$ - $n$ -перехода на  $P_{\text{B}_2}$ - $T$ - $x$ -диаграмме. Для этого воспользуемся экспоненциальной зависимостью  $P_{\text{B}_2}$  иных и всех констант равновесия от температуры.

$$P_{\text{B}_2 \text{ иных}} = K_S K_B / (K_A K_{\text{B}_2 V}^2); P_{\text{B}_2 \text{ иных}} = P_{\text{B}_2 \text{ иных}}^0 \exp(-A_{\text{иных}}/(kT));$$

$$K_S = K_S^0 \exp(-\Delta H_S/(kT)); K_B = K_B^0 \exp(-E_B/(kT)); K_A = K_A^0 \exp(-E_A/(kT));$$

$$K_{\text{B}_2 V} = K_{\text{B}_2 V}^0 \exp(-\Delta H_{\text{B}_2 V}/(kT)).$$

Тогда  $P_{\text{B}_2 \text{ иных}}^0 = K_S^0 K_B^0 / (K_A^0 (K_{\text{B}_2 V}^0)^2)$ ;  $A_{\text{иных}} = \Delta H_S + E_B - E_A - 2\Delta H_{\text{B}_2 V}$ ;

$$\begin{aligned} \ln P_{\text{B}_2 \text{ иных}}^0 &= \Delta S_{\text{иных}}/k = \ln K_S^0 + \ln K_B^0 - \ln K_A^0 - 2\ln K_{\text{B}_2 V}^0 = \\ &= \Delta S_S/k + \Delta S_B/k - \Delta S_A/k - 2\Delta S_{\text{B}_2 V}/k; \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{иных}} = \Delta S_S + \Delta S_B - \Delta S_A - 2\Delta S_{\text{B}_2 V}.$$

Аналогично раскроем смысл энергии активации для наклона изоконцентраты в  $n$ -области  $P_{\text{B}_2}$ - $T$ - $x$ -диаграммы:

$$n = [K_i K_S (K_A R)]^{1/2} = [K_i K_S K_A K_B / (K_i K_A R)]^{1/2} = [K_S K_B / R]^{1/2};$$

$$n^2 = K_S K_B / R = K_S K_B / (P_{\text{B}_2}^{1/2} K_{\text{B}_2 V}); P_{\text{B}_2} = (K_S K_B)^2 / (K_{\text{B}_2 V}^2 n^4);$$

$$A_n = 2\Delta H_S + 2E_B - 2\Delta H_{\text{B}_2 V}.$$

Покажем смысл энергии активации для наклона изоконцентраты в  $p$ -области  $P_{\text{B}_2}$ - $T$ - $x$ -диаграммы:

$$\begin{aligned} p &= (K_A R)^{1/2}; \quad p^2 = K_A R = K_A P_{\text{B}_2}^{1/2} K_{\text{B}_2 V}; \quad P_{\text{B}_2} = p^4 / (K_{\text{B}_2 V}^2 K_A^2); \\ A_p &= -2E_A - 2\Delta H_{\text{B}_2 V} \end{aligned}$$

Энергии активации  $E_A$ ,  $E_B$  и  $\Delta E_i$  определяют экспериментально из температурных зависимостей концентрации носителей заряда в полупроводниках  $p$ - и  $n$ -типов проводимости. Совместное решение уравнений для энергий активации  $A_{\text{иных}}$ ,  $A_n$  и  $A_p$  позволяет определить энергии  $\Delta H_S$  и  $\Delta H_{\text{B}_2 V}$ .

## 2.8. Определение природы доминирующих дефектов в некоторых соединениях АВ

Выяснение природы доминирующих дефектов представляет достаточно сложную задачу. Дело в том, что избыток компонента В в кристалле АВ может быть связан с накоплением как вакансий катиона, так и ионов В в междоузлиях решетки. При этом электрофизически они проявляют себя совершенно одинаково, играя роль акцепторов:

$$\begin{aligned} 1/2 \text{B}_2 &= \text{B}_B + \text{V}_A; \quad \text{V}_A = \text{V}_A^- + \text{h}^+; \\ 1/2 \text{B}_2 &= \text{B}_i; \quad \text{B}_i = \text{B}_i^- + \text{h}^+. \end{aligned}$$

Аналогично избыток металла в соединении АВ может существовать в форме либо внедренных катионов, либо анионных вакансий, играющих роль донорных центров в обоих случаях:

$$\text{A}_i = \text{A}_i^+ + \text{e}^-; \quad \text{B}_B = \text{V}_B + 1/2 \text{B}_2; \quad \text{V}_B = \text{V}_B^+ + \text{e}^-.$$

Какая из этих возможностей реализуется в каждом конкретном случае, априори неизвестно. Природу доминирующих дефектов в соединениях АВ можно установить, сопоставляя рентгенографическую и пикнометрическую плотность или измеряя коэффициент самодиффузии компонентов как функцию парциального давления  $P_A$  или  $P_{\text{B}_2}$ . Например, методом изотопного обмена установлено, что коэффициент самодиффузии кобальта в кристалле  $\text{CoO}_{1+\gamma}$  увеличивается с ростом  $\gamma$ . Это свидетельствует в пользу катионных вакансий как доминирующих дефектов решетки. Полезную информацию о характере разупорядочения можно получить из измерений электропроводности, эффекта Холла, ЭПР и эффекта Мессбауэра, но, к сожалению, во многих

случаях эти методы не дают однозначного ответа из-за отсутствия надежно установленной корреляции между указанными физическими параметрами и видом дефектов.

Типы и значения энергии разупорядочения для некоторых бинарных кристаллов представлены в табл. 2.2. Следует отметить, что энталпии и энтропии процессов зависят от температуры. Только в первом приближении можно пренебречь этой зависимостью. В этой таблице величины  $K^0$  и  $\Delta H$  приведены к эффективным значениям, не зависящим от температуры в узком интервале около 1000 К.

Таблица 2.2  
Тип и энергия разупорядочения в некоторых соединениях AB [6], [10]

Соединение	Тип разупорядочения	Константа равновесия	Предэкспоненциальный множитель, $K^0$		Энталпия, $\Delta H$ , эВ
			Значение	Размерность	
PbS	$1/2S_2 = S_S + V_{Pb}$	$K_{S_2}V = [V_{Pb}]/(P_{S_2})^{1/2}$	$1,1 \cdot 10^{19}$	$\text{см}^{-3}/\text{ат}^{1/2}$	0,5
	$0 = V_{Pb} + V_S$	$K_S = [V_{Pb}][V_S]$	$8,8 \cdot 10^{42}$	$\text{см}^{-6}$	2,5
	$0 = V_{Pb}^- + V_S^+$	$K'_S = [V_{Pb}^-][V_S^+]$	$3,5 \cdot 10^{43}$	$\text{см}^{-6}$	1,78
	$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h^+$	$K_{Pb} = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}]$	$2,8 \cdot 10^{21}$	$\text{см}^{-3}$	0,14
	$V_S = V_S^+ + e^-$	$K_{(S)} = [V_S^+]n/[V_S]$	$2,8 \cdot 10^{21}$	$\text{см}^{-3}$	0,14
PbSe	$Pb_{Pb} + V_i = Pb_i + V_{Pb}$	$K_F = [V_{Pb}][Pb_i]$	$4,4 \cdot 10^{41}$	$\text{см}^{-6}$	2,11
	$Pb_{Pb} + V_i = Pb_i^+ + V_{Pb}^-$	$K'_F = [Pb_i^+][V_{Pb}^-]$	$1,8 \cdot 10^{42}$	$\text{см}^{-6}$	1,8
	$Pb_i = Pb_i^+ + e^-$	$K_{Pb_i} = [Pb_i^+]n/[Pb_i]$	$1,1 \cdot 10^{20}$	$\text{см}^{-3}$	0,14
	$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h^+$	$K_{Pb} = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}]$	$1,1 \cdot 10^{20}$	$\text{см}^{-3}$	0,14
	$1/2Se_2 = Se_{Se} + V_{Pb}$	$K_{Se_2}V = [V_{Pb}]/(P_{Se_2})^{1/2}$	$5,6 \cdot 10^{19}$	$\text{см}^{-3}/\text{ат}^{1/2}$	0,11
PbTe	$Pb_{Pb} + V_i = Pb_i + V_{Pb}$	$K_F = [V_{Pb}][Pb_i]$	$8,3 \cdot 10^{42}$	$\text{см}^{-6}$	2,47
	$Pb_{Pb} + V_i = Pb_i^+ + V_{Pb}^-$	$K'_F = [Pb_i^+][V_{Pb}^-]$	$3,3 \cdot 10^{43}$	$\text{см}^{-6}$	2,17
	$Pb_i = Pb_i^+ + e^-$	$K_{Pb_i} = [Pb_i^+]n/[Pb_i]$	$4,0 \cdot 10^{19}$	$\text{см}^{-3}$	0,14
	$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h^+$	$K_{Pb} = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}]$	$4,0 \cdot 10^{19}$	$\text{см}^{-3}$	0,14
	$1/2Te_2 = Te_{Te} + V_{Pb}$	$K_{Te_2}V = [V_{Pb}]/(P_{Te_2})^{1/2}$	$4,3 \cdot 10^{18}$	$\text{см}^{-3}/\text{ат}^{1/2}$	0,11
PbO	$0 = V_{Pb} + V_O$	$K_S = [V_{Pb}][V_O]$	$7,6 \cdot 10^{44}$	$\text{см}^{-6}$	6,03
	$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h^+$	$K'_{Pb} = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}]$	$3,5 \cdot 10^{20}$	$\text{см}^{-3}$	0,2
	$V_O = V_O^+ + e^-$	$K'_O = [V_O^+]n/[V_O]$	$9,0 \cdot 10^{18}$	$\text{см}^{-3}$	0,25
	$V_{Pb}^- = V_{Pb}^{2-} + h^+$	$K''_{Pb} = [V_{Pb}^{2-}]p/[V_{Pb}^-]$	$3,5 \cdot 10^{20}$	$\text{см}^{-3}$	0,58
	$V_O^+ = V_O^{2+} + e^-$	$K''_O = [V_O^{2+}]n/[V_O^+]$	$9,0 \cdot 10^{18}$	$\text{см}^{-3}$	0,5
	$1/2O_2 = O_O + V_{Pb}$	$K_{O_2}V = [V_{Pb}]/(P_{O_2})^{1/2}$	$1,3 \cdot 10^{18}$	$\text{см}^{-3}/\text{ат}^{1/2}$	0,2

Окончание табл. 2.2

Соединение	Тип разупорядочения	Константа равновесия	Предэкспоненциальный множитель, $K^0$		Энталпия, $\Delta H$ , эВ
			Значение	Размерность	
ZnO	$1/2O_2 = O_O + V_{Zn}$	$K_{O_2}V = [V_{Zn}]/(P_{O_2})^{1/2}$	3,06	$\text{ат. дол.}/\text{ат}^{1/2}$	2
	$0 = V_{Zn} + V_O$	$K_S = [V_{Zn}][V_O]$	$2,8 \cdot 10^8$	$\text{ат. дол.}^2$	6,29
	$0 = V_{Zn}^- + V_O^+$	$K'_S = [V_{Zn}^-][V_O^+]$	$1,0 \cdot 10^5$	$\text{ат. дол.}^2$	4,04
	$Zn_{Zn} + V_i = Zn_i + V_{Zn}$	$K_F = [V_{Zn}][Zn_i]$	$8,2 \cdot 10^2$	$\text{ат. дол.}^2$	6,67
	$Zn_{Zn} + V_i = Zn_i^+ + V_{Zn}^-$	$K'_F = [Zn_i^+][V_{Zn}^-]$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$\text{ат. дол.}^2$	4,36
	$V_{Zn} = V_{Zn}^- + h^+$	$K_{Zn} = [V_{Zn}^-]p/[V_{Zn}]$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$\text{ат. дол.}$	0,97
	$V_{Zn}^- = V_{Zn}^{2-} + h^+$	$K'_{Zn} = [V_{Zn}^{2-}]p/[V_{Zn}^-]$	$1,4 \cdot 10^3$	$\text{ат. дол.}$	2,97
	$V_O = V_O^+ + e^-$	$K_O = [V_O^+]n/[V_O]$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$\text{ат. дол.}$	0,22
	$Zn_i = Zn_i^+ + e^-$	$K_{Zn_i} = [Zn_i^+]n/[Zn_i]$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{ат. дол.}$	0,22
CdTe	$Cd_{Cd} + V_i = Cd_i + V_{Cd}$	$K_F = [V_{Cd}][Cd_i]$	$1,9 \cdot 10^{36}$	$\text{см}^{-6}$	2,37
	$Cd_{Cd} + V_i = Cd_i^+ + V_{Cd}^-$	$K'_F = [Cd_i^+][V_{Cd}^-]$	$7,6 \cdot 10^{36}$	$\text{см}^{-6}$	1,04
	$Cd_i = Cd_i^+ + e^-$	$K_{Cd_i} = [Cd_i^+]n/[Cd_i]$	$1,0 \cdot 10^{20}$	$\text{см}^{-3}$	0,14
	$V_{Cd} = V_{Cd}^- + h^+$	$K_{Cd} = [V_{Cd}^-]p/[V_{Cd}]$	$2,5 \cdot 10^{19}$	$\text{см}^{-3}$	1,2
	$V_{Cd}^- = V_{Cd}^{2-} + h^+$	$K'_{Cd} = [V_{Cd}^{2-}]p/[V_{Cd}^-]$	$1,4 \cdot 10^{19}$	$\text{см}^{-3}$	0,57
	$Cd_{(ras)} + V_i = Cd_i$	$K'_{Cd} = [Cd_i]/p_{Cd}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$\text{см}^{-3}/\text{ат}$	-0,95
	$Cd_{(ras)} + V_i = Cd_i^+ + e^-$	$K''_{Cd} = [Cd_i^+]/p_{Cd}$	$1,0 \cdot 10^{30}$	$\text{см}^{-6}/\text{ат}$	-0,81
KBr	$0 = V_K + V_{Br}$	$K_S = [V_K][V_{Br}]$	$2,6 \cdot 10^3$	$\text{ат. дол.}^2$	6,0
	$0 = V_K^- + V_{Br}^+$	$K'_S = [V_K^-][V_{Br}^+]$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{ат. дол.}^2$	1,92

Рассмотрим предэкспоненциальные множители, связанные с энтропией процессов. Если энталпии вычисляются из наклона линий, описывающих зависимость концентраций или давлений от  $1/T$ , то величины  $K^0$  определяются по точке пересечения этих прямых с ординатой при  $1/T = 0$ . Размерность  $K^0$  определяет размерность константы  $K$ .

Как правило, концентрации дефектов выражаются либо в атомных долях, либо в числе дефектов в  $1 \text{ см}^3$ . Пересчет производят через число атомов в  $1 \text{ см}^3$  твердого тела. Для его определения надо знать тип решетки и ее период. Например: PbS имеет решетку типа NaCl с периодом  $a = 0,5935 \text{ нм}$ . Элементарная ячейка – это куб с ребром  $0,5935 \text{ нм}$  и объемом  $0,5935^3 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ , который содержит 8 атомов (кратность ячейки). Тогда  $1 \text{ см}^3$  содержит

$8/(0,5935^3 \cdot 10^{-21}) = 3,83 \cdot 10^{22}$  атомов. Например, концентрация вакансий  $[V_S] = 10^{-4}$  ат. долей соответствует  $3,83 \cdot 10^{18}$  вак/см<sup>3</sup>.

Кроме того, число атомов в 1 см<sup>3</sup>  $q$  можно определить из плотности вещества  $d$  с использованием его относительной атомной массы  $M$  и числа Авогадро  $N_A$ :

$$q = d N_A / M.$$

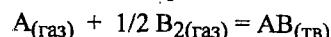
Процесс образования дефектов по Шотки связан с выходом атомов из кристалла и достройкой решетки с поверхности. Поэтому энталпия  $\Delta H_S$  должна коррелировать с энергией сублимации для простых веществ и энергией атомизации для химических соединений. Сравнение этих величин показывает, что  $\Delta H_S \approx 0,5 \Delta H_{\text{субл}}$  для простых веществ,  $\Delta H_S \approx (0,5 \dots 0,8) \Delta H_{\text{ат}}$  для полупроводниковых соединений со значительным вкладом ковалентной связи и  $\Delta H_S \approx 0,9 \Delta H_{\text{ат}}$  для ионных кристаллов. Напомним, что энергия атомизации определяется по круговому процессу следующим образом:

$$\Delta H_{\text{ат}} = -\Delta H_{\text{обр}(AB)} + \Delta H_{\text{субл}(A)} + \Delta H_{\text{субл}(B)}.$$

Естественно, что доминирует тот тип дефектов, энталпия образования которого минимальна.

### Глава 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ТИПОМ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Для решения этой конкретной задачи в качестве примера подробно рассмотрим термодинамический анализ процесса



Цель анализа – определение возможности его реализации в условиях замкнутого или квазизамкнутого объема в диапазоне температур 298...1500 К. В качестве технологического метода выбираем метод синтеза соединения AB из двух независимых источников, содержащих свободные компоненты A и B. Давление пара исходных компонентов будем задавать путем сублимации твердой фазы или испарения жидкой фазы этих компонентов в дополнительных температурных зонах реактора.

Решение этой задачи состоит из двух этапов. Выполнение первого этапа отвечает на вопрос о возможности протекания основного процесса с исполь-

зованием классической термодинамики. Второй этап посвящен определению типа и концентрации точечных дефектов методом анализа квазихимических реакций.

#### 3.1. Термодинамический анализ физико-химического процесса

**Расчет константы равновесия основного процесса и построение ее зависимости от температуры.** Порядок расчета состоит в следующем.

1. Из справочников [3], [4] находим для каждого из компонентов стандартные термодинамические функции:

$$\Delta H_{298 f}^0, S_{298}^0, C_P^0 = a + bT + cT^2 - c^{(1)}/T^2.$$

2. На основании закона Гесса по формуле (1.7) рассчитываем стандартные энталпию реакции  $\Delta H_{298 \text{ peak}}^0$  и энтропию реакции  $\Delta S_{298 \text{ peak}}^0$ .

3. По формуле (1.4) рассчитываем изменение свободной энергии Гиббса процесса для стандартных условий:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0.$$

4. По формуле (1.8) или (1.9) закона Кирхгофа определяем изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  для процесса, протекающего при любой температуре  $T$ .

5. По уравнению (1.12) определяем константу равновесия основного процесса и строим ее температурную зависимость в координатах  $\ln K_P = f(1/T)$ . В таких координатах эта зависимость близка к линейной, так как зависимостью энталпии процесса от температуры при использовании приближения Улиха можно пренебречь.

Поскольку константа равновесия основного процесса  $K_P = 1/(P_A P_{B_2}^{1/2})_{\text{равн}}$ , то для любой температуры из графика можно определить величину  $(P_A P_{B_2}^{1/2})_{\text{равн}}$ , при которой в системе устанавливается равновесие. Для того чтобы процесс был смещен в прямом направлении, необходимо задать такие реальные парциальные давления паров компонентов, которые позволили бы выполнить условие (1.13), т. е.

$$1/(P_A P_{B_2}^{1/2})_{\text{реал}} < 1/(P_A P_{B_2}^{1/2})_{\text{равн}}.$$

С позиций термодинамики безразлично, какое парциальное давление пара будет иметь каждый компонент в отдельности и какое между ними соотношение  $(P_A/P_{B_2})$ .

С другой стороны, кинетика процесса в значительной степени зависит от соотношения давления пара компонентов. С точки зрения увеличения скорости массопереноса компонентов через газовую фазу, а соответственно, и скорости процесса в целом, оптимальными следует считать давления пара, соответствующие стехиометрическому соотношению компонентов в газовой фазе:  $P_{A \text{ реал}} = 2P_{B_2 \text{ реал}}$ .

Это условие целесообразно выполнять в случае проведения процесса синтеза поликристаллического соединения АВ. Если решается задача получения монокристаллов или эпитаксиальных слоев соединения АВ высокого структурного совершенства, то, как правило, приходится замедлять скорости массопереноса и роста. Это достигается отклонением состава газовой фазы от стехиометрического. Степень отклонения состава газовой фазы от стехиометрического позволяет регулировать не только скорость процесса, но и механизм процесса выращивания, а также тип и концентрацию структурных дефектов кристаллической фазы.

**Расчет константы равновесия и построение ее температурной зависимости для процессов сублимации компонентов А и В.** Поддержание в системе в течение всего технологического процесса необходимых давлений пара  $P_A$  и  $P_{B_2}$  возможно путем сублимации (или испарения) этих компонентов в независимых температурных зонах реактора. Чтобы определить температуры в зонах сублимации компонентов А и В, необходимо провести термодинамический анализ процессов сублимации:  $A_{(тв)} = A_{(пар)}$ ,  $B_{(тв)} = 1/2B_{2(пар)}$ .

Схема анализа аналогична рассмотренной выше. Следует заметить, что при нагревании от  $T = 298$  К до температуры  $T$  компоненты А и В, как правило, плавятся или испытывают полиморфное превращение. Поэтому при расчете изменения свободной энергии Гиббса для любой температуры  $T$  необходимо использовать уравнение (1.10).

Для процессов сублимации целесообразно построить графики зависимостей:  $\ln P_{A \text{ равн}} = f(1/T_A)$ ,  $\ln P_{B_2 \text{ равн}} = f(1/T_B)$ . Сравнить полученные результаты с аналогичными экспериментальными зависимостями из литературы [12], [13] путем построения их на одном графике.

Из графиков следует определить температуры  $T_A$  и  $T_B$ , обеспечивающие необходимые для протекания основного процесса реальные парциальные давления пара компонентов.

Заключение по этому этапу работы должно содержать технологическую схему эксперимента с указанием рекомендаций диапазонов изменения температур синтеза  $T_{AB}$  для основного процесса и процессов сублимации  $T_A$  и  $T_B$ .

### 3.2. Термодинамический анализ равновесия собственных точечных дефектов и носителей заряда в полупроводниковых фазах переменного состава

Анализ условий получения фазы переменного состава АВ с заданными типом и концентрацией носителей заряда методом квазихимических реакций подробно рассмотрен в 2. Поэтому здесь мы укажем лишь порядок решения этой задачи для бинарной фазы АВ в соответствии с представленным в 3.1 методом.

1. Выбрать модель точечных дефектов в соединении АВ и составить систему уравнений квазихимических реакций образования точечных дефектов с константами равновесия.
2. Решить систему уравнений и результаты решения представить в виде таблицы зависимости концентраций точечных дефектов и носителей заряда от парциальных давлений пара компонентов В или А через константы равновесия квазихимических реакций. Решение проводить в приближении Броувера.
3. Рассчитать граничные значения давлений пара компонентов В или А, отвечающие границам между различными областями приближения Броувера.
4. Рассчитать и построить зависимости концентрации точечных дефектов и носителей заряда от давления пара компонента В или А для температуры  $T_1$ , равной 0,7  $T_{\text{пл}}(AB)$  – температуры плавления фазы АВ.
5. Рассчитать инверсные давления пара компонента В или А для трех температур  $T_1$ ,  $T_2 = 0,6 T_{\text{пл}}(AB)$  и  $T_3 = 0,8 T_{\text{пл}}(AB)$ . Построить зависимость инверсного давления пара компонента В или А в функции от  $1/T$ .
6. На том же графике построить линию трехфазного равновесия  $P$ - $T$ -диаграммы состояния. Для этого построить температурную зависимость давления пара компонента В или А над чистым В или А, а также температурную зависимость давления пара компонента А или В над чистым А или В,

пересчитанную в давление пара компонента В или А через константу диссоциации фазы АВ. Воспользоваться результатами 3.1.

7. Рассчитать и построить на  $P$ - $T$ -диаграмме линию минимального общего давления в системе. Сравнить построенную  $P$ - $T$ -диаграмму с экспериментальной  $P$ - $T$ -диаграммой из справочника [10], [11] путем построения их на одном графике.

8. Нанести на график по п. 4 границы области гомогенности фазы АВ из  $P$ - $T$ -диаграммы и сделать вывод о преобладающем типе точечных дефектов в фазе АВ.

9. Дать рекомендации по выбору условий получения фазы АВ с заданной концентрацией носителей заряда.

## Глава 4. АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

### 4.1. Метод диаграмм парциальных давлений и его возможности

Известны два типа диаграмм, в которых при построении учитывается наличие паровой фазы в системе: это  $P$ - $T$ - $x$ -диаграммы и диаграммы парциальных давлений. С помощью этих видов диаграмм решаются близкие задачи. Термодинамические основы их принципиально не различаются, поскольку в обоих случаях в основе построения диаграмм лежит принцип термодинамического равновесия Гиббса.

Построение диаграмм парциальных давлений [14] базируется на рассмотрении условия равновесия гетерогенной химической или квазихимической реакции с участием газообразных веществ. Геометрический строй диаграмм парциальных давлений позволяет рассматривать системы с различными компонентами в одной и той же системе координат парциальных давлений и выявлять область устойчивости той или иной конденсированной фазы в зависимости от состава газовой фазы. С помощью диаграмм парциальных давлений непосредственно устанавливают состав газовой (паровой) фазы. Состав же конденсированных фаз переменного состава находят косвенным путем с привлечением стехиометрических соотношений химических реакций типа (4.1):

Наибольшее распространение получили изотермические диаграммы парциальных давлений трехкомпонентных систем с газовой фазой, состоя-

щей из смеси двух газов. Конденсированные фазы такой системы находятся в твердом состоянии и не образуют твердых растворов.

Согласно правилу фаз в инвариантной точке в тройной системе одновременно находятся в равновесии пять фаз: четыре конденсированные и одна газовая. В моновариантном равновесии существуют четыре фазы – три конденсированные и одна газовая, в дивариантном – три фазы: две конденсированные и одна газовая. Наконец, условию существования одной конденсированной и одной газовой фазы в трехкомпонентной системе отвечает тривариантное равновесие. В изотермических сечениях вариантиность системы снижается на единицу.

Для построения диаграмм парциальных давлений систем указанного типа обычно рассматриваются равновесия двух видов с участием конденсированных и газообразных фаз:

$$S_1 + aG_1 = S_2 + bG_2; \quad S_2 = S_3 + cG_2, \quad (4.1)$$

где  $S_i$  – конденсированные фазы;  $G_i$  – газообразные вещества.

Тогда при условии постоянства температуры константы равновесия этих реакций могут быть представлены в следующем виде:

$$K_{P_1} = P_{G_2}^b / P_{G_1}^a; \quad K_{P_2} = P_{G_2}^c; \quad (4.2)$$

$$\lg K_{P_1} = b \lg P_{G_2} - a \lg P_{G_1}; \quad \lg K_{P_2} = c \lg P_{G_2}. \quad (4.3)$$

Уравнения (4.3) оказываются линейными, если за координаты выбрать логарифмы парциальных давлений газов  $G_1$  и  $G_2$ . Наклон соответствующих линий в координатах  $\lg P_{G_1} - \lg P_{G_2}$  определяется коэффициентами  $a$ ,  $b$  и  $c$  уравнений (4.3). Если реакция протекает с участием только одного газообразного продукта, то соответствующая линия равновесия будет параллельна одной из осей выбранных координат. Очевидно, что линии, построенные в такой системе координат, делят плоскость на три участка (рис. 4.1), каждый из которых характеризует область устойчивости твердых фаз  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  в зависимости от изменения парциальных давлений газов  $G_1$  и  $G_2$ .

Внутри соответствующих плоских областей осуществляются дивариантные равновесия любой из твердых фаз с газовой фазой. При пересечении линии равновесия, т. е. при таком изменении парциальных давлений, когда состав газовой фазы будет соответствовать области существования устойчивости другой фазы, равновесия реакций (4.1) смещаются так, что исходные твердые фазы полностью превращаются в твердые фазы – продукты реакций.

Вдоль линий – границ фазовых полей при  $T = \text{const}$  осуществляются моновариантные равновесия двух твердых фаз с газовой фазой.

Линии моновариантных равновесий плоской диаграммы могут пересекаться, образуя точки инвариантного равновесия, где существуют три твердые фазы и газовая фаза. Такие точки могут реализовываться при любой температуре. Точки инвариантного равновесия образуются пересечением трех линий моновариантного равновесия (на рис. 4.2: A – инвариантная точка при  $T = \text{const}$ ; B – инвариантная точка объемной диаграммы при  $T = \text{var}$ ). В одной точке могут пересекаться и четыре линии моновариантного равновесия, образуя точку инвариантного равновесия четырех твердых фаз и газовой фазы. Такое пересечение возможно лишь при фиксированных температуре и давлении.

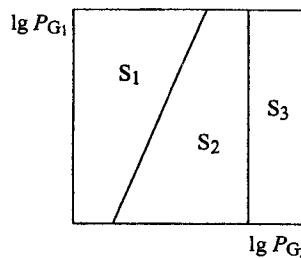


Рис. 4.1. Схема диаграммы парциальных давлений

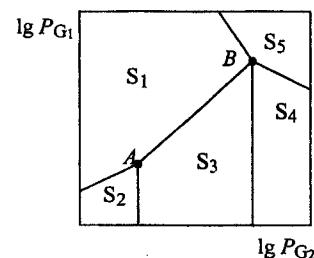


Рис. 4.2. Точки инвариантных равновесий на диаграмме парциальных давлений

Последнее условие требует рассмотрения равновесия четырех твердых фаз с газовой фазой не на плоской диаграмме при  $T = \text{const}$ , а на полной объемной диаграмме с переменными  $P_1$ ,  $P_2$  и  $T$  (в нашем случае  $\lg P_1$ ,  $\lg P_2$ ,  $1/T$ ).

Диаграммы парциальных давлений строятся не только в плоском изотермическом варианте. Если газовая фаза состоит из трех газообразных компонентов, то изотермическая диаграмма парциальных давлений будет представлена объемной фигурой в координатах  $\lg P_1 - \lg P_2 - \lg P_3$ . Увеличение числа газообразных компонентов приводит к заметным трудностям для рассматриваемого метода, так как его возможности изображения диаграмм ограничены трехмерным пространством.

Чаще в трехкомпонентных системах третьей координатой является температура. Такую объемную диаграмму изображают, представляя температурную зависимость в виде обратной абсолютной температуры. Тогда, пользуясь

линейной зависимостью  $\lg P - 1/T$ , что справедливо в широком интервале температур, можно построить несложную диаграмму в координатах  $\lg P_1 - \lg P_2 - 1/T$  по двум изотермическим сечениям. Если в рассматриваемом интервале температур число фаз и характер их взаимодействия меняется, то число изотермических сечений для построения объемной диаграммы должно быть больше.

Диаграмма парциальных давлений может быть построена как по экспериментальным данным, так и расчетным путем с использованием термодинамических характеристик фаз, участвующих в равновесии.

Для экспериментального исследования гетерогенных равновесий, комплекс которых образует ту или иную диаграмму парциальных давлений, используются обычные методы исследования гетерогенных равновесий. Предпочтения заслуживают тензиметрические методы исследования равновесия, и в первую очередь методы исследования давления диссоциации и сублимации, дающие информацию о температурной зависимости давления того или иного газа (пара) или газов в изученном равновесии. Реже используются методы измерения электродвижущих сил. Следует иметь в виду большую трудоемкость этих методов, а также и то обстоятельство, что в области очень низких давлений получение равновесных данных крайне затруднительно.

Для построения изотермической диаграммы трехкомпонентных систем в координатах  $\lg P_1 - \lg P_2$  необходимо из экспериментальных или расчетных данных построить все линии моновариантных равновесий, которые составляют основу изотермических диаграмм парциальных давлений. Пересекаясь, эти линии дадут точки инвариантных равновесий. Очевидно, что таким образом будут найдены границы и конфигурации полей равновесия индивидуальных фаз в зависимости от состава газовой фазы.

На практике ситуация несколько усложняется. Во-первых, не все равновесия могут быть исследованы экспериментально, поэтому, как правило, построение проводится сочетанием экспериментальных и расчетных данных. Во-вторых, необходимо знать число и состав всех существующих при данной температуре фаз системы и экспериментальные данные по равновесиям или соответствующие термодинамические характеристики фаз системы, которые должны быть определены с приемлемой точностью. В случае сложных систем с большим числом промежуточных фаз необходимыми становятся сведения о триангуляции системы

Расчет равновесий проводят обычно с применением второго закона термодинамики по формуле (1.8)

Величина  $\Delta C_P$  реакций моновариантных равновесий невелика, поэтому часто расчеты проводят в приближении Улиха, т. е. при  $\Delta C_P = \text{const}$  по формуле (1.9).

По найденным величинам  $\Delta G_T^0$  реакций моновариантного равновесия по уравнению (1.12) рассчитывают значения констант равновесия при заданной температуре.

#### 4.2. Порядок построения диаграммы парциальных давлений в системе A-B-O

Для построения диаграммы парциальных давлений (ДПД) необходимо выполнить следующее:

1. Теоретически обосновать выбор осей координат и термодинамический смысл геометрических образов (точка, линия, плоскость) при построении ДПД. Выбрать оси координат и температуру для построения ДПД.

2. Составить уравнения реакций для реализации инвариантных и моновариантных равновесий в системе A-B-O с учетом возможных продуктов окисления. В качестве газообразных продуктов окисления выбрать два компонента  $\text{BO}_2$  и  $\text{O}_2$ .

3. Результаты выбора продуктов окисления в системе A-B-O представить в виде концентрационного треугольника Гиббса при  $T = \text{const}$ .

4. Составить таблицу термодинамических функций конденсированных фаз и газов, необходимых для построения ДПД в системе A-B-O в координатах, выбранных в п. 1, при  $T = \text{_____ K}$  [14], [15].

5. Рассчитать при  $T = \text{_____ K}$  константы равновесия выбранных процессов и представить их в виде уравнений прямых линий через десятичные логарифмы парциальных давлений газообразных компонентов  $\text{O}_2$  и  $\text{BO}_2$ .

6. Построить ДПД в выбранных ранее координатах при  $T = \text{_____ K}$ .

7. Дать рекомендации по выбору условий получения фазы AB с учетом остаточного давления кислорода в реакторе.

#### 4.3. Построение диаграмм парциальных давлений в системе Sn-Te-O для различных температур

Основными продуктами окисления теллуридов металлов являются теллуриты и теллураты. Теллураты образуются при нагревании соответствующих теллуритов до 650...850 K и при дальнейшем увеличении температуры вновь превращаются в теллуриты. Термодинамические константы теллуратов типа  $\text{MeTeO}_4$  как правило рассчитываются эмпирическими методами, что снижает точность расчета диаграмм. В настоящей работе величины стандартных энталпий образования, энтропий и теплоемкостей были взяты из работы [15].

Для построения ДПД были составлены уравнения химических реакций для процессов, возможных в системе Sn-Te-O:

1.  $\text{Sn}_{(\text{ж})} + \text{O}_2 = \text{SnO}_{2(\text{тв})}$
2.  $\text{SnTe}_{(\text{тв})} + \text{O}_2 = \text{Sn}_{(\text{ж})} + \text{TeO}_{2(\text{газ})}$
3.  $\text{SnTe}_{(\text{тв})} + 2\text{O}_2 = \text{SnO}_{2(\text{ж})} + \text{TeO}_{2(\text{газ})}$
4.  $\text{SnTe}_{(\text{тв})} + 3/2\text{O}_2 = \text{SnTeO}_{3(\text{тв})}$
5.  $\text{SnTeO}_{3(\text{тв})} + 1/2\text{O}_2 = \text{SnTeO}_{4(\text{тв})}$
6.  $\text{SnTeO}_{3(\text{тв})} + 1/2\text{O}_2 = \text{SnO}_{2(\text{тв})}$
7.  $\text{SnTeO}_{4(\text{тв})} = \text{SnO}_{2(\text{тв})} + \text{TeO}_{2(\text{газ})}$
8.  $\text{TeO}_{2(\text{тв})} = \text{TeO}_{2(\text{газ})}$
9.  $\text{Te}_{(\text{тв})} + \text{O}_2 = \text{TeO}_{2(\text{газ})}$
10.  $\text{TeO}_{(\text{тв})} + 1/2\text{O}_2 = \text{TeO}_{2(\text{газ})}$
11.  $\text{TeO}_{2(\text{тв})} = \text{TeO} + 1/2\text{O}_2$
12.  $\text{Te}_{(\text{тв})} + 1/2\text{O}_2 = \text{TeO}_{(\text{тв})}$
13.  $\text{Sn}_{(\text{ж})} + 1/2\text{O}_2 = \text{SnO}_{(\text{тв})}$
14.  $3\text{SnO}_{(\text{тв})} + 1/2\text{O}_2 = \text{Sn}_3\text{O}_4_{(\text{тв})}$
15.  $\text{SnO}_{(\text{ж})} + 1/2\text{O}_2 = \text{SnO}_{2(\text{тв})}$
16.  $\text{SnTeO}_{3(\text{тв})} = \text{SnO}_{(\text{тв})} + \text{TeO}_{2(\text{газ})}$
17.  $3\text{SnTeO}_{4(\text{тв})} = \text{O}_2 + \text{Sn}_3\text{O}_4_{(\text{тв})} + 3\text{TeO}_{2(\text{газ})}$
18.  $\text{SnTeO}_{4(\text{тв})} = \text{SnO}_{(\text{тв})} + \text{TeO}_{2(\text{газ})} + 1/2\text{O}_2(\text{газ})$
19.  $3\text{SnTeO}_{3(\text{тв})} + 1/2\text{O}_2 = \text{Sn}_3\text{O}_4_{(\text{тв})} + 3\text{TeO}_{2(\text{газ})}$
20.  $\text{Sn}_3\text{O}_4_{(\text{тв})} + \text{O}_2 = 3\text{SnO}_{2(\text{тв})}$
21.  $2\text{SnTe}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_2 = 2\text{TeO}_{2(\text{газ})} + 2\text{SnO}_{(\text{тв})}$

Термодинамический анализ указанных процессов проведен в диапазоне температур 300...1100 К. По результатам расчетов могут быть построены изотермические сечения для любой из температур диапазона. В качестве примера на рис. 4.3 представлены сечения ДПД для системы Sn-Te-O при  $T = 800$  и  $900$  К, соответственно. Сплошными линиями на диаграмме показаны границы раздела твердых фаз. Пунктиром линиями ограничена область применимости данных диаграмм. Использование ДПД для систем Sn-Te-O встречается с рядом трудностей. Прежде всего  $\text{TeO}_2$  значительно менее летуч, чем  $\text{SO}_2$  и  $\text{SeO}_2$ . Кроме того, при вариации парциальных давлений  $\text{TeO}_2$  его значение может достигать величины давления насыщенного пара, что приведет к конденсации этого газообразного компонента.

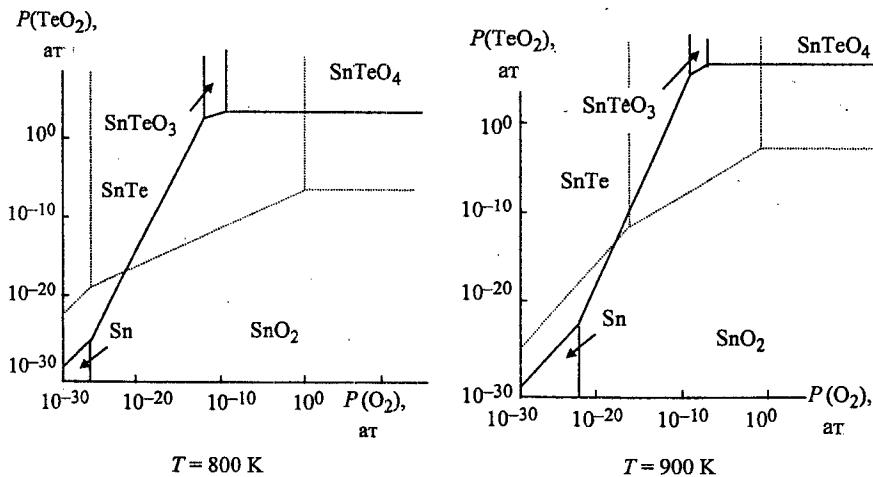


Рис. 4.3 ДПД для системы Sn-Te-O

Поэтому в системе Sn-Te-O при  $T = 900$  К  $\text{TeO}_2$  будет присутствовать только в газовой фазе при давлении, меньшем  $10^{-6}$  ат (горизонтальные пунктирные линии). При более высоком давлении  $\text{TeO}_2$  данный тип ДПД не реализуется.

## Глава 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Фазовые равновесия являются теоретической базой технологических процессов получения материалов и структур с заданными составом и свойствами. Равновесия твердое вещество – пар и жидкость–пар используются в таких процессах, как очистка материалов, выращивание монокристаллов, эпитаксиальных слоев, тонких пленок, легирование их, а также при формировании гетероструктур и сверхрешеток. Равновесие жидкость–пар лежит в основе процессов дистилляции и ректификации. Анализ фазовых равновесий позволяет выбрать исходный состав системы и термодинамические условия проведения технологических процессов в соответствии с поставленными задачами.

Фазой называют совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, которые описываются одним уравнением состояния типа (1.15), а следовательно, при заданных параметрах состояния ( $T, P, n_i$ ) имеют следующие одинаковые признаки [10], [19]:

- химический состав;
- агрегатное состояние;
- тип кристаллической структуры (для кристаллических фаз);
- химические и физические свойства.

Каждая фаза или ее части отделена от других поверхностью раздела.

### 5.1. Общие условия фазового равновесия в гетерогенных системах

Общим критерием термодинамического равновесия является абсолютный минимум энергии Гиббса, для которого  $dG = 0$  и  $d^2G > 0$ . Приравнивая полный дифференциал энергии Гиббса нулю при  $T, P = \text{const}$ , приходим к условию:  $\sum \mu_i dn_i = 0$ . Рассмотрим смысл этого условия на примере однокомпонентной системы. Пусть  $dn$  – число молей компонента А, которое переходит из фазы (1) в фазу (2) по уравнению:  $A^{(1)} \rightarrow A^{(2)}$ . Тогда изменение свободной энергии для 1-й фазы  $dG^{(1)} = -\mu_A^{(1)} dn$ , для 2-й фазы  $dG^{(2)} = +\mu_A^{(2)} dn$ . Для равновесной системы в целом:  $dG = -\mu_A^{(1)} dn + \mu_A^{(2)} dn = 0$ . Отсюда вытекает условие:

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}, \quad (5.1)$$

т. е. при равновесии химический потенциал компонента во всех фазах одинаков.

Самопроизвольный фазовый переход компонента A из фазы (1) в фазу (2) возможен при условии  $dG < 0$ , т. е. когда  $-\mu_A^{(1)}dn + \mu_A^{(2)}dn < 0$ . Это соответствует соотношению  $\mu_A^{(1)} > \mu_A^{(2)}$ , из которого следует, что самопроизвольный переход компонента происходит из фазы, где его химический потенциал больше, в фазу с меньшим химическим потенциалом. Соотношение (5.1) справедливо и для многокомпонентных гетерогенных систем при условии  $T, P = \text{const}$ . Таким образом общие условия фазового равновесия в  $k$ -компонентной  $r$ -фазной системе можно записать в виде [1], [17]:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(r)}; \quad (5.2)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(r)}; \quad (5.3)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(r)}. \quad (5.4)$$

Условие термического равновесия (5.2) означает отсутствие передачи тепла между отдельными фазами, условие механического равновесия (5.3) соответствует отсутствию движущих сил для совершения механической работы. Условие химического равновесия (5.4) отвечает равновесному распределению каждого  $i$ -го компонента между различными сосуществующими фазами. Условия (5.2...5.4) выполняются для закрытых систем, в которых не протекают химические реакции. В случае, если в одной из фаз или между фазами протекают химические реакции, условия равновесия описываются соотношениями (5.2...5.4) совместно с уравнением  $\sum v_i \mu_i = 0$ , где  $v_i$  – число молей  $i$ -го компонента в уравнении химической реакции.

Число параметров равновесной системы, которые можно произвольно и независимо изменять, сохранив исходное равновесие фаз, называется вариатностью системы, или числом термодинамических степеней свободы. Число степеней свободы  $C$  можно определить по правилу фаз Гиббса:

$$C = k - r + N, \quad (5.5)$$

где  $N$  – число внешних параметров, которые оказывают влияние на состояние системы. Если в качестве внешних параметров выступают только температура и давление, а действием других внешних полей можно пренебречь, то  $N = 2$  и (5.5) принимает вид:  $C = k - r + 2$ . Для многих конденсированных систем давление меняется так незначительно, что не оказывает влияния на

фазовые превращения. Поэтому при анализе  $T$ - $x$ -диаграмм состояния правило фаз записывается следующим образом:  $C = k - r + 1$ .

Фазовые равновесия анализируют двумя методами: аналитическим и графическим. В первом случае записывается уравнение, отражающее взаимосвязь между параметрами состояния. Во втором – используются графические представления фазовых равновесий в виде  $P$ - $T$ - $x$ -диаграммы состояния или ее отдельных проекций:  $T$ - $x$ ,  $P$ - $T$ ,  $P$ - $x$ , где  $x$  – концентрация одного из компонентов. Выбор температуры и давления в качестве основных параметров состояния системы однозначно определяет и выбор в качестве характеристической функции – изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса).

## 5.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Примером однокомпонентной системы ( $k = 1$ ) могут служить как простые вещества, так и химические соединения, состав которых сохраняется в разных фазах. В однокомпонентной системе возможны три типа двухфазных равновесий (если компонент в твердом состоянии имеет только одну модификацию) и одно трехфазное:

- 1)  $A_{(\text{тв})} \rightarrow A_{(\text{ж})}$  – (плавление–кристаллизация);
- 2)  $A_{(\text{тв})} \rightarrow A_{(\text{пар})}$  – (сублимация–конденсация);
- 3)  $A_{(\text{ж})} \rightarrow A_{(\text{пар})}$  – (испарение–конденсация);
- 4)  $A_{(\text{тв})} \rightarrow A_{(\text{ж})} \rightarrow A_{(\text{пар})}$  – (трехфазное равновесие пар–жидкость–кристалл).

В общем случае двухфазные равновесия можно представить как  $A^{(1)} \rightarrow A^{(2)}$ . В силу того что в однокомпонентной системе состав постоянен, состояние системы определяется только двумя параметрами ( $T, P$ ), а химический потенциал тождественен молярной энергии Гиббса  $\mu = G_m$ . Поэтому общее условие фазового равновесия (5.4) для  $k = 1$  имеет вид:

$G_m^{(1)} = G_m^{(2)}$ , или  $\Delta G_{\text{ф.п.}} = 0$ , где  $\Delta G_{\text{ф.п.}}$  – изменение свободной энергии Гиббса в результате фазового перехода,  $G_m^{(1)}$  и  $G_m^{(2)}$  – молярные энергии Гиббса фаз (1) и (2).

Каждая фаза устойчива в определенном диапазоне температур и давлений. Фазовые переходы могут происходить при изменении температуры или

давления пара, при этом скачком изменяются соответствующие первые производные энергии Гиббса:

$$(dG/dT)_P \neq 0 \text{ и } (dG/dP)_T \neq 0.$$

Поскольку  $(dG/dT)_P = -S$  и  $(dG/dP)_T = V_m$ , то в точках фазового перехода энтропии и объемы сосуществующих фаз не равны, т. е. при фазовом переходе происходит скачкообразное изменение энтропии и объема  $\Delta S \neq 0$  и  $\Delta V \neq 0$ .

Изобразим изменение энергии Гиббса (рис. 5.1, *a*, на рисунке обозначены сплошными линиями энергии, относящиеся к стабильным фазам, штриховыми – к метастабильным фазам, штрих-пунктирными – касательные к  $G$ -кривым в точке фазового перехода), энтропии (рис. 5.1, *б*) и энталпии (рис. 5.1, *в*) в интервале температур, где имеет место фазовый переход I рода. Поскольку  $\Delta G_{\phi, \text{п}} = \Delta H_{\phi, \text{п}} - T\Delta S_{\phi, \text{п}}$ ,  $\Delta G_{\phi, \text{п}} = 0$  и  $\Delta S_{\phi, \text{п}} \neq 0$ , то  $\Delta H_{\phi, \text{п}} \neq 0$ , т. е. фазовые переходы I рода, происходящие при изменении температуры, сопровождаются выделением ( $\Delta H_{\phi, \text{п}} < 0$ ) или поглощением ( $\Delta H_{\phi, \text{п}} > 0$ ) теплоты. При построении зависимостей учитываем, что характер изменения функции (возрастание или убывание) определяется знаком первой производной, а характер кривизны – знаком второй производной этой функции. Например,  $(dG/dT)_P = -S < 0$ , так как энтропия любой фазы всегда положительна, следовательно энергия Гиббса фазы всегда убывает с ростом температуры. Вторая производная также отрицательна:  $(d^2G/dT^2)_P = -dS/dT < 0$ , так как изменение энтропии всегда коррелирует с изменением температуры. Из рис. 5.1 *а*, *б* видно, что при низких температурах ( $T < T_{\phi, \text{п}}$ ) в области I термодинамически устойчива фаза (1), так как  $G^{(1)} < G^{(2)}$ ; в области II стабильной становится фаза (2). Тангенсы угла наклона касательных 1 и 2 к кривым  $G^{(1)} = f(T)$  и  $G^{(2)} = f(T)$  на рис. 5.1, *а* в точке фазового перехода характеризуют энтропии соответствующих фаз. Из соотношения тангенсов следует, что при более высоких температурах всегда устойчива фаза с большей энтропией.

Зависимости молярных энергий Гиббса и объема фазы от давления, включая давление фазового перехода, приведены на рис. 5.2, *а*, *б* (сплошными линиями обозначены энергии, относящиеся к стабильным фазам, штриховыми – к метастабильным фазам, штрих-пунктирными – касательные к  $G$ -кривым в точке фазового перехода). Мерой возрастания энергии с ростом

давления является объем. Как следует из рис. 5.2, *б*, при более высоких давлениях устойчива фаза с меньшим молярным объемом, т. е. с более высокой плотностью.

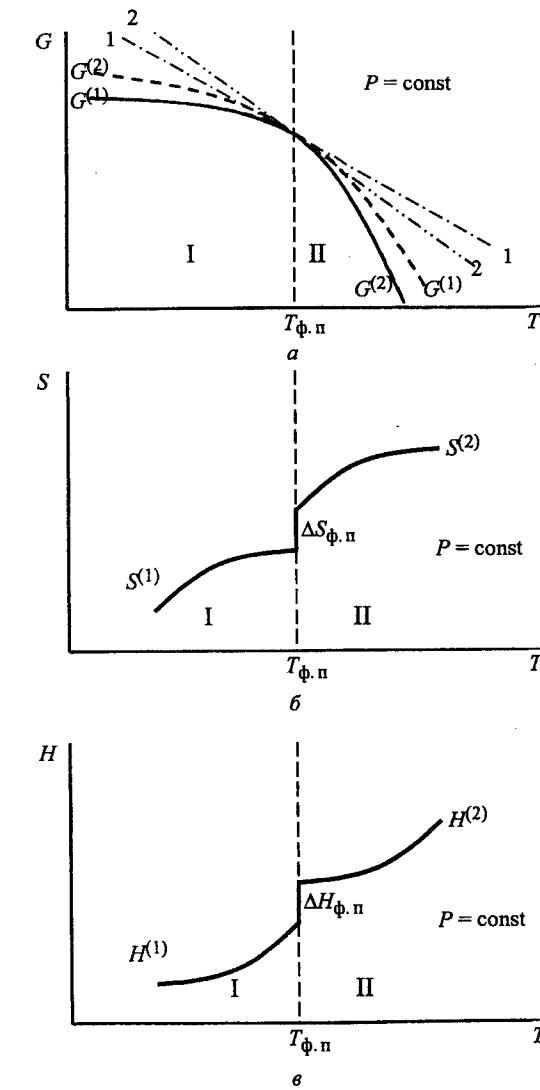


Рис. 5.1. Зависимости от температуры: *а* – энергии Гиббса; *б* – энтропии; *в* – энталпии при  $P = \text{const}$  для однокомпонентной системы с учетом фазового перехода I рода при  $T = T_{\phi, \text{п}}$

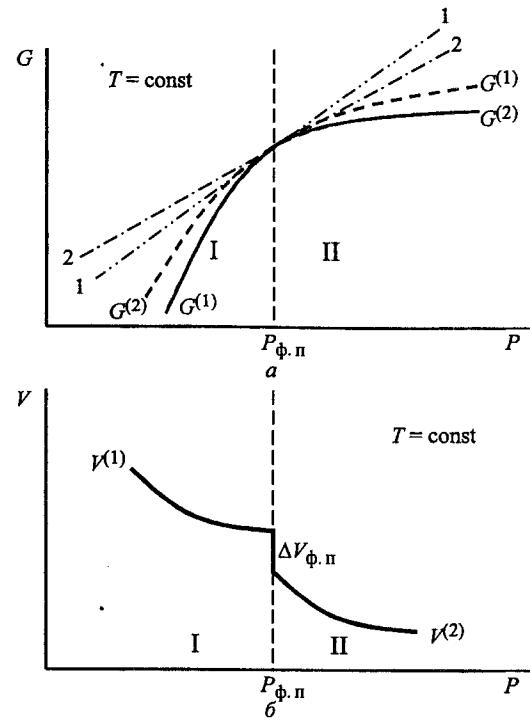


Рис. 5.2. Зависимости: *а* – энергии Гиббса, *б* – объема от давления при  $T = \text{const}$  для однокомпонентной системы с учетом фазового перехода I рода при  $P = P_{\phi, \text{п}}$

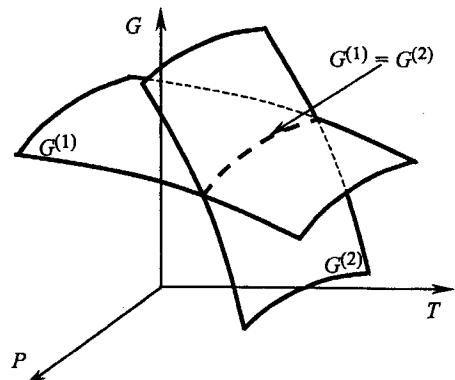


Рис. 5.3. Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления для двух фаз однокомпонентной системы

Наглядным примером фазового перехода, происходящего при изменении давления ( $P_{\phi, \text{п}} \geq 1,5 \text{ ГПа}$ ), является переход  $C_{\text{графит}} \rightarrow C_{\text{алмаз}}$ .

На трехмерном графике зависимости энергии Гиббса  $G = f(T, P)$  для фаз (1) и (2) представляются двумя поверхностями (рис. 5.3). Линия их пересечения определяет температуры и соответствующие им давления, при которых фазы сосуществуют. Проекция этой линии на плоскость  $P$ - $T$  представляет собой  $P$ - $T$ -диаграмму.

В качестве примера на рис. 5.4, *а* схематически изображена  $P$ - $T$ -диаграмма для частного случая, когда компонент в твердом состоянии имеет только одну модификацию.

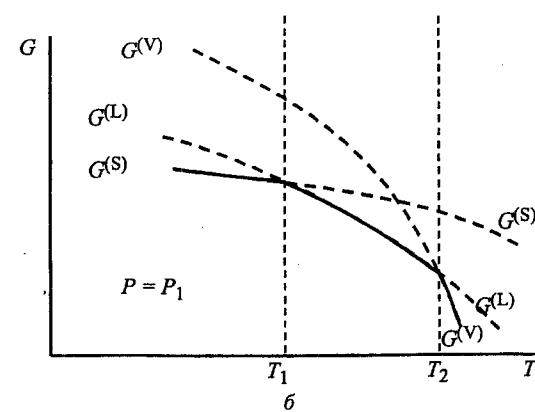
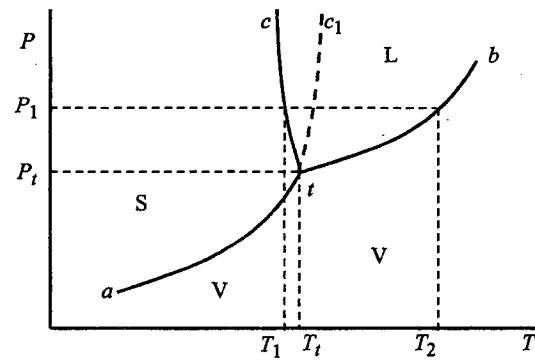


Рис. 5.4. Диаграмма состояния для однокомпонентной системы без полиморфного превращения (*а*) и зависимость энергии Гиббса от температуры при  $P = P_1$  (*б*).

На рис. 5.4, б для трех фаз этой системы показано изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры в условиях постоянного давления (сплошными линиями обозначены энергии, относящиеся к стабильным фазам, штриховыми – к метастабильным фазам). Линии  $at$ ,  $bt$  и  $ct$  характеризуют двухфазные равновесия: твердая фаза – пар, жидккая фаза – пар и твердая фаза – жидккая фаза, соответственно и делят диаграмму на три однофазные области. В пределах каждой однофазной области система бивариантна ( $C = 1 - 1 + 2 = 2$ ), т. е. можно произвольно изменять и температуру и давление пара без изменения количества фаз. На линиях  $at$ ,  $bt$  и  $ct$  в условиях равновесия двух фаз система моновариантна ( $C = 1 - 2 + 2 = 1$ ), т. е. можно произвольно изменять только один параметр, например температуру ( $T$ ), а другой ( $P$ ) – должен изменяться в строгой зависимости от первого. Точка  $t$ , называемая тройной точкой, соответствует условию трехфазного равновесия, где  $C = 0$ . Линии  $at$  и  $bt$  отражают зависимости давления пара от температуры над твердой и жидкой фазами, соответственно. Линия  $ct$  (или  $c_1t$ ) отвечает зависимостям температуры плавления фазы от давления.

Уравнение этих линий (уравнение Клаузиуса–Клапейрона), описывающее равновесие двух фаз, выводится из условия  $G^{(1)} = G^{(2)}$ , из которого следует, что при малых изменениях температуры и давления  $dG^{(1)} = dG^{(2)}$ . Используя (1.15), получаем  $\nu^{(1)}dP - S^{(1)}dT = \nu^{(2)}dP - S^{(2)}dT$ .

Отсюда

$$dT/dP = \Delta V_{\Phi, \text{п}}/\Delta S_{\Phi, \text{п}},$$

где  $\Delta S_{\Phi, \text{п}} = S^{(1)} - S^{(2)}$  – изменение энтропии при фазовом переходе  $A^{(1)} \rightarrow A^{(2)}$ , а  $\Delta V_{\Phi, \text{п}} = \nu^{(1)} - \nu^{(2)}$  – изменение молярного объема. Изменение энтропии можно выразить через изменение энталпии как  $\Delta S_{\Phi, \text{п}} = \Delta H_{\Phi, \text{п}}/T_{\Phi, \text{п}}$ , тогда уравнение Клаузиуса–Клапейрона принимает вид

$$dT/dP = \Delta V_{\Phi, \text{п}} T_{\Phi, \text{п}}/\Delta H_{\Phi, \text{п}}. \quad (5.6)$$

Для фазового перехода типа плавление–кристаллизация из уравнения (5.6) следует, что изменение температуры плавления с ростом давления может быть как положительным, так и отрицательным. Знак выражения  $dT/dP$  определяется знаком  $\Delta V_{\text{пл}}$ . Уменьшение молярного объема фазы при плавлении характерно для воды, висмута, кремния, а также и для многих веществ, отличающихся в твердом состоянии преимущественно ковалентным

характером связи (кривая  $ct$  на рис. 5.4, а). Случаю  $\Delta V_{\text{пл}} > 0$  соответствует кривая  $c_1t$  на рис. 5.4, а. Для многих элементов  $T_{\text{пл}}$  изменяется незначительно в зависимости от давления, поскольку  $\Delta V_{\text{пл}} – мало.$

В качестве примера рассчитаем величину  $dT/dP$  для германия. Подставляя  $T_{\text{пл}} = 1210$  К,  $\Delta V_{\text{пл}} = V_{(\text{ж})} - V_{(\text{тв})} = 13,03 - 13,63 = -0,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\Delta H_{\text{пл}} = 33,88 \text{ кДж/моль}$ , получаем  $dT/dP = -0,02 \text{ К/ат}$ .

Влияние давления на температуры испарения и сублимации значительно больше, чем на температуру плавления, так как соответствующие изменения объема  $\Delta V = V_{(\text{пар})} - V_{(\text{тв})}$  и  $\Delta V = V_{(\text{пар})} - V_{(\text{ж})}$  примерно на четыре порядка выше, чем  $\Delta V_{\text{пл}}$ . Поскольку молярный объем паровой фазы существенно выше, чем молярный объем конденсированных фаз, можно принять, что  $\Delta V = V_{(\text{пар})}$ . Предполагая, что газ идеальный и используя уравнение Менделеева–Клапейрона  $VP = RT$  (для одного моля), можно уравнение (5.6) привести к виду:

$$d(\ln P)/dT = \Delta H_{\Phi, \text{п}}/RT^2, \quad (5.7)$$

где  $\Delta H_{\Phi, \text{п}} = \Delta H_{\text{субл}}$  – для процессов сублимации, а  $\Delta H_{\Phi, \text{п}} = \Delta H_{\text{исп}}$  – для процессов испарения. Интегрируя уравнение (5.7) в предположении, что  $\Delta H_{\Phi, \text{п}}$  слабо зависит от температуры, получаем:

$$\ln P = \Delta H_{\Phi, \text{п}}/RT + C, \quad (5.8)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования.

Уравнение (5.8), описывающее температурную зависимость равновесного давления пара над твердой (рис. 5.4, а, линия  $at$ ) или жидкой (рис. 5.4, а, линия  $bt$ ) фазами, может быть получено другим путем [1], если записать процесс сублимации (испарения) в виде химической реакции  $A_{(\text{тв})} \rightarrow A_{(\text{пар})}$ , для которой  $K_P = P_A$ . Из уравнения изотермы этой реакции следует, что  $RT \ln P_A = -\Delta G_T^0 = -\Delta H_T^0 + T \Delta S_T^0$  или  $\ln P_A = -\Delta H_T^0/RT + \Delta S_T^0/R$ . Отсюда можно выразить постоянную интегрирования  $C$  в уравнении (5.8) как  $C = \Delta S_T^0/R$ .

На рис. 5.5 зависимость (5.8) изображена в координатах  $\ln P = f(1/T)$  в температурном интервале, включающем в себя  $T_{\text{пл}}$  фазы. Как видно из (5.8),

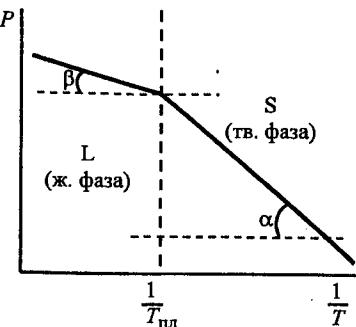


Рис. 5.5. Зависимость равновесного давления пара от температуры над твердой и жидкой фазами в однокомпонентной системе

нентами пара являются  $S_1, S_2, S_4, S_6$ . Однако доминирующими (более 90% от общего состава) для пара над халькогенами являются двухатомные молекулы. В паре соединения типа  $A^2B^6$  и  $A^3B^5$  полностью диссоциируют на атомы и молекулы. В отличие от них соединения группы  $A^4B^6$  диссоциируют только частично.

### 5.3. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах

Для термодинамического описания равновесного состояния многокомпонентной системы помимо температуры и давления необходимо ввести еще один параметр, характеризующий состав системы. Существует несколько способов выражения состава системы. В фазовом анализе, в первую очередь при построении диаграмм состояния, для выражения состава целесообразно использовать молярные или атомные (если система представлена одноэлементными веществами) доли. Молярная доля  $i$ -го компонента равна  $x_i = n_i / \sum n_i = n_i / n$  – отношению  $n_i$  числа молей  $i$ -го компонента к общему числу молей всех компонентов системы. Очевидно, что в этом случае  $\sum x_i = 1$ . Иногда при построении диаграмм состояния используют массовые доли  $m_i = x_i A_i / \sum x_i A_i$ , где  $A_i$  – относительная атомная масса компонента.

В зависимости от характера взаимодействия компонентов в системе может образоваться либо гетерогенная (механическая) смесь компонентов, либо твердый (или жидкий) раствор, либо химическое соединение. Реализуется

тангенс угла наклона линейной зависимости  $\ln P = f(1/T)$  равен  $-\Delta H_{\phi, \text{п}}/R$ . Поскольку всегда  $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{исп}}$ , то  $\operatorname{tg} \alpha > \operatorname{tg} \beta$  для всех фаз.

Во многих реальных системах пар над твердыми и жидкими фазами состоит не из отдельных атомов, а имеет более сложный состав. Одноатомный пар присущ только металлическим фазам. В состав пара над халькогенами входят различные молекулы: например, для серы характерными компонентами пара являются  $S_1, S_2, S_4, S_6$ . Однако доминирующими (более 90% от общего состава) для пара над халькогенами являются двухатомные молекулы. В паре соединения типа  $A^2B^6$  и  $A^3B^5$  полностью диссоциируют на атомы и молекулы. В отличие от них соединения группы  $A^4B^6$  диссоциируют только частично.

та ситуация, которая при заданных параметрах отвечает минимальной свободной энергии системы:  $G(P, T, x) = \min$ . Зависимости  $G = f(P, T)$  аналогичны рассмотренным ранее для однокомпонентных систем (в 5.2), поэтому остановимся на зависимостях  $G = f(x)$  для различных видов взаимодействия между компонентами. В случае бинарной системы ( $k = 2$ ) в качестве независимой переменной  $x$  будем считать состав второго компонента  $x \equiv x_2$ , тогда  $x_1 \equiv 1 - x$ .

#### 5.3.1. Гетерогенная (механическая) смесь компонентов

Гетерогенную смесь образуют те компоненты, которые не вступают между собой ни в какие виды взаимодействий и сохраняют свои индивидуальные свойства. В этом случае энергия Гиббса и другие термодинамические функции определяются по принципу аддитивности. Для невзаимодействующих компонентов химический потенциал равен свободной энергии одного моля вещества  $\mu_i = G_{i,m}$ , поэтому уравнение для свободной энергии при  $T, P = \text{const}$  можно записать в виде  $G = \sum G_{i,m} n_i$  или, приводя к одному молю системы делением левой и правой части уравнения на  $\sum n_i$ , имеем

$$G_m(x) = \sum G_{i,m} x_i.$$

Графическая зависимость  $G_m(x)$

для механической смеси компонентов А и В представлена на рис. 5.6. Для гетерогенной смеси линейный характер зависимости от состава имеют также и другие экстенсивные функции ( $E, H, S, V, F$ ), например молярный объем определяется как  $V_m = \sum V_{i,m} x_i$ .

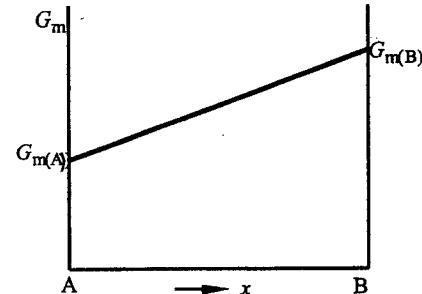
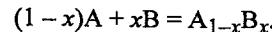


Рис. 5.6. Зависимость энергии Гиббса от состава для гетерогенной (механической) смеси компонентов А и В при  $T, P = \text{const}$

#### 5.3.2. Твердые и жидкие растворы

Образование раствора происходит в том случае, если при растворении компонентов понижается свободная энергия системы  $G_{(p-p)}$  по сравнению с механической смесью компонентов  $G_{(\text{мех})}$ , т. е.  $G_{(p-p)} < G_{(\text{мех})}$ . Для характе-

ристики растворов вводят так называемые функции смешения (по сути, растворения), в обозначении которых используют верхний индекс «*M*» от английского слова «*mixed*». Функции смешения соответствуют разности между функцией раствора и аналогичной функцией механической смеси компонентов. Например, свободная энергия смешения  $G^M = G_{(p-p)} - G_{(mex)}$ . Процесс образования раствора  $A_{1-x}B_x$  между компонентами А и В наглядно можно представить в виде уравнения:



Изменение свободной энергии  $\Delta G$  при протекании этого процесса и является свободной энергией смешения  $G^M$ . Очевидно, что критерий образования раствора сводится к условию:

$$G^M(x) < 0. \quad (5.9)$$

Если это условие выполняется во всем диапазоне составов от  $x = 0$  до  $x = 1$ , то имеет место неограниченная растворимость компонентов друг в друге. В случае ограниченной растворимости компонентов условие (5.9) выполняется только в некоторой области составов. Энергия Гиббса раствора связана с энталпийей и энтропией известным соотношением:

$$G_{(p-p)}(x) = H_{(p-p)}(x) - TS_{(p-p)}(x). \quad (5.10)$$

Таким образом, зависимость свободной энергии раствора от состава определяется суперпозицией концентрационных зависимостей ее составляющих  $S_{(p-p)}(x)$  и  $H_{(p-p)}(x)$ . Для функций смешения справедливы те же уравнения, что и для обычных функций, например:

$$G^M(x) = H^M(x) - TS^M(x). \quad (5.11)$$

### 5.3.3. Расчет конфигурационной энтропии раствора

Вклад в энтропию раствора вносит беспорядок, связанный не только с тепловыми колебаниями атомов, но и с распределением их в объеме фазы. Энтропию раствора можно представить в виде двух составляющих, колебательной и конфигурационной:  $S_{(p-p)} = S_{\text{кол}} + S_{\text{конф}}$ . В первом приближении можно считать, что колебательная составляющая одинакова для раствора и механической смеси компонентов того же состава, тогда  $S^M = S_{\text{конф}}$ .

Конфигурационную составляющую энтропии можно рассчитать с помощью уравнения Л. Больцмана [1], [18]:  $S_{\text{конф}} = k \ln w_T$ , где  $w_T$  – термоди-

намическая вероятность системы (фазы),  $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$  эВ/К – постоянная Больцмана. Термодинамическую вероятность бинарного раствора, в состав которого входит  $n_1$  молей 1-го компонента и  $n_2 = n - n_1$  моля 2-го компонента, рассчитаем следующим образом [1]:  $w_T = n!/[n_1!(n - n_1)!]$ . Используя приближение Стирлинга  $\ln z! = z \ln z - z$ , а также соотношения  $n_1/n = x_1$  и  $(n - n_1)/n = x_2$ , получаем:

$$S_{\text{конф}} = -kn(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

Для 1 моля раствора, полагая  $n = N_A$  и  $kN_A = R$ , где  $N_A$  – число Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная, имеем:

$$S_{\text{конф}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (5.12)$$

Уравнение для расчета конфигурационной энтропии многокомпонентного раствора можно записать в виде

$$S_{\text{конф}} = S^M = -R \sum (x_i \ln x_i). \quad (5.13)$$

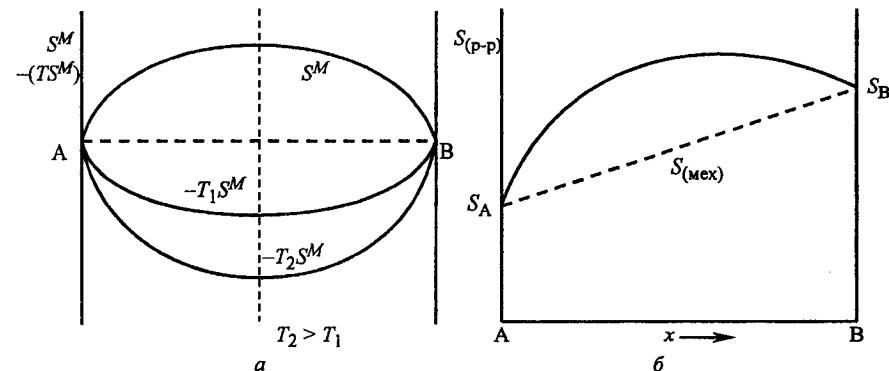


Рис. 5.7. Концентрационные зависимости: *a* – энтропия смешения (конфигурационной) и энтропийного фактора ( $-TS^M$ ) при условии  $T_2 > T_1$ ; *б* – энтропии раствора (сплошная линия) и энтропии механической смеси (пунктирная линия)

Анализ (5.12) позволяет сделать следующие выводы:

1) конфигурационная энтропия раствора не зависит от природы компонентов, входящих в его состав, и таким образом, может быть рассчитана для любых растворов заданного состава;

2) в области всех составов (от  $x = 0$  до  $x = 1$ ) конфигурационная энтропия имеет положительное значение, а это значит, что энтропийный фактор ( $-TS$ ), входящий в уравнения (5.10 и 5.11), всегда будет отрицательным. Сле-

довательно, если оценивать только энтропию, то образование раствора всегда будет являться термодинамически выгодным, так как приводит к снижению свободной энергии системы. На рис. 5.7, *а* построены концентрационные зависимости для энтропии смешения (конфигурационной)  $S^M = f(x)$  и энтропийного фактора  $(-TS^M) = f(x)$ , а на рис. 5.7, *б* приведены аналогичные зависимости для энтропии раствора и механической смеси компонентов А и В. Наиболее резкий рост энтропии с изменением состава раствора происходит на краях диаграммы состояния, в областях, где  $x \rightarrow 0$  и  $x \rightarrow 1$ , и где предел  $\lim |dS^M/dx| \rightarrow \infty$ .

### 5.3.4. Зависимость энталпии и энергии Гиббса от состава для идеального раствора

Характер поведения энталпии раствора, а соответственно и энталпии смешения, при изменении состава зависит от типа раствора. Общая теория растворов до настоящего времени не разработана. Термодинамическая классификация растворов осуществляется, как правило, по формальному признаку – степени отклонения раствора от идеального. Примерами могут служить модели [1], [18] идеальных (совершенных), регулярных, атермальных, простых, квазирегулярных, субрегулярных растворов. К моделям, в основе которых лежат физические представления о характере взаимодействия компонентов, относится модель ассоциированных растворов.

Характеристикой, отражающей отличие неидеального раствора от идеального, является коэффициент активности компонента  $\gamma_i$ , который для любого *i*-го компонента определяется как  $\gamma_i = a_i/x_i$ , где  $a_i$  – активность компонента в растворе [1], [18]. Задача любого теоретического описания раствора состоит в том, чтобы выразить свойства раствора через известные свойства составляющих его компонентов и состав раствора.

За идеальный принимают раствор, для которого выполняются следующие условия:  $H^M = 0$ ;  $V^M = 0$  и  $a_i = x_i$ , т. е. при растворении компонентов не происходит выделение (или поглощение) теплоты, не изменяется мольный объем, а активность каждого *i*-го компонента соответствует концентрации его в растворе. Очевидно, что идеальный раствор могут образовывать только такие компоненты, которые имеют одинаковый характер химической связи,

при этом у них одинаковы силы взаимодействия между одноименными и разноименными атомами, а также близки размеры атомов.

По условию (5.11) для идеального раствора  $G^M(x) = -TS^M(x)$ . Учитывая (5.13), получаем уравнение  $G_{\text{ид}}^M(x) = -RT \sum(x_i \ln x_i)$ , из которого видно, что свободная энергия смешения (растворения) отрицательна во всем диапазоне составов. Из вышесказанного следует, что энталпия идеального раствора изменяется в зависимости от состава так же, как энталпия гетерогенной (механической) смеси, т. е. по линейному закону, а энергия Гиббса отличается от гетерогенной смеси на величину  $(-TS^M)$  (рис. 5.8).

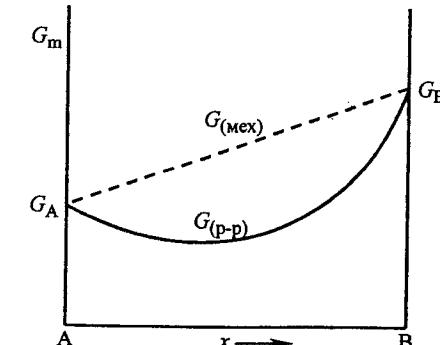


Рис. 5.8. Зависимость энергии Гиббса от состава для идеального раствора (пунктирная линия соответствует механической смеси компонентов А и В)

### 5.3.5. Модель регулярного раствора

Многие реальные твердые и жидкие растворы полупроводниковых и металлических систем могут быть описаны в рамках модели регулярного раствора. Под регулярным понимают такой раствор, у которого избыточный объем равен нулю, энталпия смешения отлична от нуля, а энтропия смешения соответствует идеальному раствору, т. е. определяется конфигурационной составляющей. Модель регулярного раствора основана на представлении о независимости энергии системы от характера распределения атомов в объеме фазы. Формальным признаком регулярных растворов является выполнение соотношения:

$$H^M(x) = \alpha_{ij} x_1 x_2 = \alpha_{ij} (1-x)x, \quad (5.14)$$

где  $\alpha_{ij}$  – параметр межатомного взаимодействия компонентов, имеющий размерность энергии.

В рамках модели регулярного раствора часто используют так называемое квазихимическое приближение, которое учитывает только различие

в энергиях взаимодействия разноименных и одноименных атомов. Квазихимический подход предполагает следующие допущения:

- каждый атом раствора имеет одно и то же число ближайших соседей – координационное число  $z$ ;
- учитывается взаимодействие только между ближайшими соседними атомами, т. е. дальнодействующие силы не рассматриваются;
- атомы компонентов раствора имеют приблизительно сферическую форму и незначительно различаются по размерам;
- компоненты раствора должны быть неполярными.

Выполнение этих условий позволяет пренебречь другими эффектами, которые могут приводить к неидеальности раствора, например такими, как эффект кулоновского взаимодействия компонентов или эффект деформации решетки твердого раствора.

В рамках квазихимического приближения параметр межатомного взаимодействия компонентов A и B в растворе  $A_{1-x}B_x$  определяется с помощью соотношения [1], [16], [18]:

$$\alpha = zN_A[H_{A-B} - 0,5(H_{A-A} + H_{B-B})], \quad (5.15)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $H_{A-A}$ ,  $H_{B-B}$  – энергии взаимодействия одноименных атомов;  $H_{A-B}$  – энергия взаимодействия разноименных атомов. Обратим внимание на то, что энергии химических связей  $H_{A-B}$ ,  $H_{A-A}$ ,  $H_{B-B}$  – отрицательные величины.

В идеальном растворе энергии взаимодействия атомов разных сортов одинаковы, поэтому  $\alpha = 0$ . В неидеальных растворах параметр взаимодействия отличен от нуля и, как видно из (5.15), может иметь разные знаки. В случае если  $|H_{A-B}| > 0,5|H_{A-A} + H_{B-B}|$ , т. е. когда притяжение между атомами разного сорта больше, чем между одноименными атомами,  $\alpha < 0$ . С другой стороны, если преобладает притяжение между одноименными атомами,  $|H_{A-B}| < 0,5|H_{A-A} + H_{B-B}|$ , то  $\alpha > 0$ .

Коэффициент активности компонентов в бинарном растворе связан с параметром межатомного взаимодействия соотношением [1], [18]

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2/RT \quad \text{и} \quad \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2/RT. \quad (5.16)$$

В случае, когда  $\alpha < 0$ , и соответственно  $H^M < 0$  и  $\gamma_I < 1$ , говорят об отрицательном отклонении раствора от идеального.

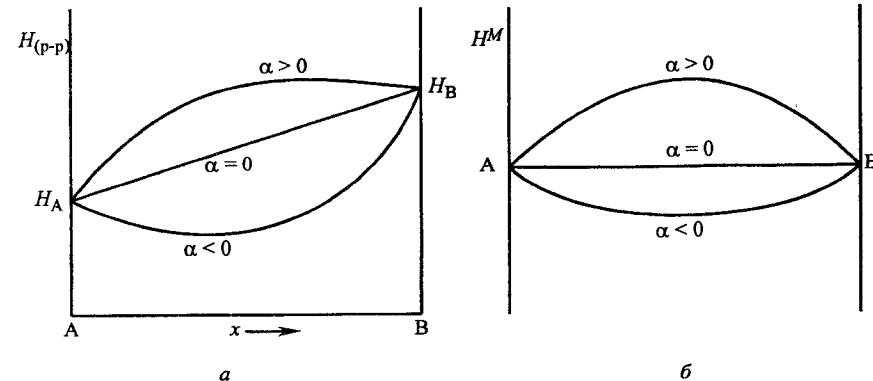


Рис. 5.9. Концентрационные зависимости: *а* – энталпии раствора; *б* – энталпии смешения: для идеального раствора ( $\alpha = 0$ ), для положительного отклонения раствора от идеального ( $\alpha > 0$ ), для отрицательного отклонения от идеальности ( $\alpha < 0$ )

При положительном отклонении раствора от идеального выполняются соотношения:  $\alpha > 0$ ,  $H^M > 0$  и  $\gamma_I > 1$ . Концентрационные зависимости энталпии раствора  $H_{(p-p)}$  и энталпии смешения  $H^M$  приведены на рис. 5.9 для положительного и отрицательного отклонений растворов от идеального.

### 5.3.6. Концентрационная зависимость энергии Гиббса для неидеальных растворов

Вид концентрационной зависимости свободной энергии определяется соотношением энтропийной и энталпийной составляющих. Возможны следующие варианты:

1. При отрицательном отклонении раствора от идеального  $H^M(x) < 0$ ,  $G^M(x) < 0$  во всем интервале концентраций от  $x = 0 \dots 1$ , т. е. имеет место неограниченная растворимость компонентов.

2. В случае положительного отклонения раствора от идеального ( $H^M > 0$ ) неограниченная растворимость возможна только при условии  $|H^M(x)| < |TS^M(x)|$  для всех значений  $x = 0 \dots 1$ .

3. При положительном отклонении от идеальности образование устойчивого раствора невозможно в том интервале составов системы, где  $|H^M(x)| > |TS^M(x)|$ , т. е.  $G^M(x) > 0$ .

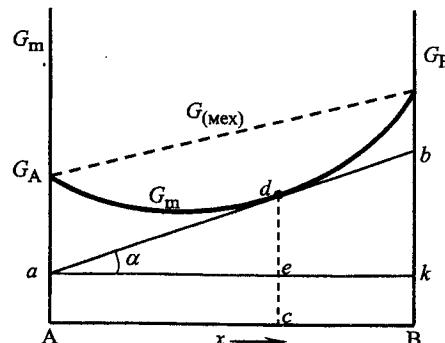


Рис. 5.10. Концентрационная зависимость энергии Гиббса для неограниченного раствора (пунктирная линия – механическая смесь компонентов)

Общий характер концентрационной зависимости энергии Гиббса в системе с неограниченной растворимостью компонентов имеет вид, представленный на рис. 5.10. Кривая  $G_m = f(x)$  обращена выпуклостью к оси составов и касается ординат А и В в точках, отвечающих энергии Гиббса чистых компонентов  $G_A$  и  $G_B$  при заданных давлении и температуре. Заметим, что на краях диаграммы состояния свободная энергия смешения  $G^M(x)$  всегда отрицательна, так как  $\lim (dG^M(x)/dx) \rightarrow -\infty$  при  $x \rightarrow 0$  и  $\lim (dG^M(x)/dx) \rightarrow +\infty$  при  $x \rightarrow 1$ , что является следствием концентрационной зависимости энтропии (см. 5.3.3). Поэтому для всех веществ растворимость на уровне следов примесей имеет место всегда, т. е. чистая фаза является термодинамически неустойчивой. Этим объясняются сложности в решении проблемы получения сверхчистых веществ.

### 5.3.7. Метод определения химического потенциала компонента в растворе из концентрационной зависимости энергии Гиббса

Покажем, что химический потенциал компонента в растворе может быть определен графическим способом из концентрационной зависимости энергии Гиббса. Уравнение состояния системы (1.15) при  $T, P = \text{const}$  имеет вид:

$$dG_m = \sum \mu_i dx_i. \quad (5.17)$$

Учитывая для бинарной системы соотношения:  $x_1 + x_2 = 1$ ,  $dx_1 = -dx_2$ ,  $x_2 \equiv x$  и раскрывая сумму в (5.17), получаем:  $dG_m = -\mu_1 dx + \mu_2 dx = (\mu_2 - \mu_1)dx$  или

$$dG_m/dx = (\mu_2 - \mu_1) = \Delta\mu, \quad (5.18)$$

т. е. частная производная от энергии Гиббса (тангенс угла  $\alpha$  на рис. 5.10) для одного моля фазы по молярной доле второго компонента равна разности химических потенциалов компонентов. Запишем (5.18) относительно  $\mu_2$ :

$$\mu_2 = \mu_1 + dG_m/dx \quad (5.19)$$

и выразим  $\mu_1$  из уравнения  $G_m = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$ :

$$\mu_1 = (G_m - \mu_2 x)/(1 - x). \quad (5.20)$$

Подставляя (5.20) в (5.19), получаем:

$$\mu_2 = G_m + (1 - x)dG_m/dx; \quad (5.21)$$

$$\mu_1 = G_m - x(dG_m/dx). \quad (5.22)$$

Уравнения (5.21) и (5.22) показывают графический путь определения химических потенциалов компонентов в растворе с помощью диаграммы  $G_m - x$  (рис. 5.10). Проведем касательную к кривой  $G_m = f(x)$  (рис. 5.10) при некотором значении  $x$  и продолжим ее до пересечения с осями координат в точках  $a$  и  $b$ . Проведем параллельно оси абсцисс отрезок  $ak$ , величина которого равна 1. Отрезок  $dc$  соответствует величине  $G_m$  при данном составе  $x$ . Отрезок  $de$  – произведение тангенса угла наклона  $\alpha$  кривой  $G_m = f(x)$  в точке  $x$  на величину молярной доли  $x$ , т. е.  $x(dG_m/dx)$ . Величину отрезка  $ec$ , равного  $aA$ , определяем как разность  $(dc - de)$ . Следовательно, величина отрезка  $aA$ , отсекаемого касательной на оси ординат, равна величине химического потенциала первого компонента  $\mu_1 = \mu_A$ .

Повторяя аналогичные рассуждения и используя уравнения (5.18) и (5.21), приходим к заключению, что отрезок  $bB$  (рис. 5.10) дает величину химического потенциала  $\mu_2 = \mu_B$ , а величина отрезка  $bk$  равна разности химических потенциалов  $\Delta\mu = (\mu_2 - \mu_1)$ . Обратим внимание на то, что с увеличением молярной доли  $i$ -го компонента в растворе его химический потенциал возрастает, т. е.  $d\mu_i/dx_i > 0$ .

Рассмотренный графический метод применим не только для определения химических потенциалов компонентов, но и для других парциальных

молярных величин из концентрационных зависимостей соответствующих молярных величин, например парциального молярного объема из  $V_m = f(x)$ .

### 5.3.8. Определение состава равновесных фаз из концентрационных зависимостей энергии Гиббса

Рассмотрим двухкомпонентную систему A–B, в которой при некоторой постоянной температуре находятся в равновесии две фазы, например жидкий (L) и твердый (S) растворы. Очевидно, каждая из фаз характеризуется собственной кривой зависимости энергии Гиббса от состава (рис. 5.11). Условие фазового равновесия (5.4) применительно к рассматриваемой системе можно записать как

$$\mu_A^{(L)} = \mu_A^{(S)} \quad \text{и} \quad \mu_B^{(L)} = \mu_B^{(S)}. \quad (5.23)$$

Химический потенциал  $\mu_A^{(L)}$  определяется отрезком, который касательная к  $G_m^{(L)} = f(x)$  отсекает по оси координаты A; в то же время, химическому потенциальному  $\mu_A^{(S)}$  соответствует тот же отрезок по оси A, который должна отсекать касательная к кривой  $G_m^{(S)} = f(x)$ . Следовательно, кривые  $G_m^{(L)} = f(x)$  и  $G_m^{(S)} = f(x)$  должны иметь общую касательную в точках  $x^L$  и  $x^S$ , соответствующих равновесным составам L- и S-фаз (рис. 5.11). Это условие запишем в виде

$$dG_m^{(L)}/dx = dG_m^{(S)}/dx \text{ при } T, P = \text{const.} \quad (5.24)$$

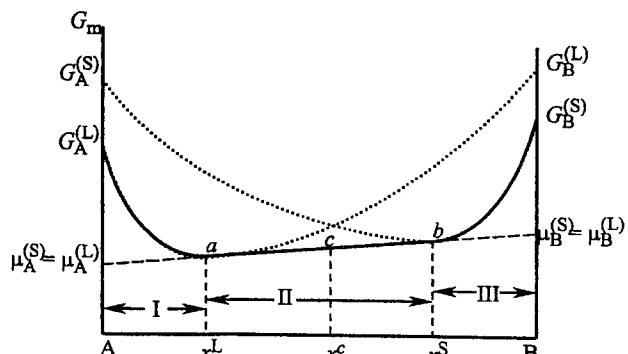


Рис. 5.11. Зависимости энергии Гиббса от состава для двух растворов, находящихся в равновесии

К аналогичному заключению можно прийти из анализа условия равенства химического потенциала  $\mu$  в сосуществующих фазах. Соотношение (5.24) можно вывести математически. На основании уравнения (5.18) запишем:

$$\begin{aligned} dG_m^{(L)}/dx &= \mu_B^{(L)} - \mu_A^{(L)}; \quad dG_m^{(S)}/dx = \mu_B^{(S)} - \mu_A^{(S)}; \\ dG_m^{(L)}/dx - dG_m^{(S)}/dx &= \mu_B^{(L)} - \mu_A^{(L)} - (\mu_B^{(S)} - \mu_A^{(S)}). \end{aligned} \quad (5.25)$$

Используя условие фазового равновесия (5.23), получаем:

$$dG_m^{(L)}/dx - dG_m^{(S)}/dx = 0, \quad \text{или} \quad dG_m^{(L)}/dx = dG_m^{(S)}/dx.$$

Таким образом, проведение общей касательной к кривым концентрационной зависимости энергии Гиббса является геометрической интерпретацией условия фазового равновесия и позволяет однозначно зафиксировать составы сосуществующих фаз.

На диаграмме  $G_m = f(x)$  можно выделить три области (рис. 5.11). В области I, в интервале составов от  $x = 0$  до  $x = x^L$ , термодинамически устойчивой является одна L-фаза, так как  $G^{(L)}(x) < G^{(S)}(x)$ . Область III (составы от  $x^S$  до 1) – также однофазная область, в которой устойчива S-фаза. Составы жидкого (L) и твердого (S) растворов в однофазных областях соответствуют брутто-составу системы.

В интервале составов от  $x^L$  до  $x^S$  (область II) устойчивой является гетерогенная (механическая) смесь двух фаз (L) и (S), так как для смеси фаз прямая линия, соединяющая точки  $G^{(L)}(x^L)$  и  $G^{(S)}(x^S)$ , проходит ниже, чем для каждой из фаз в отдельности.

В области II сосуществования двух фаз составы фаз остаются строго фиксированными ( $x^L$  и  $x^S$ ), несмотря на изменение брутто-состава системы. Доля каждой из фаз  $y^L$  и  $y^S$  изменяется при изменении брутто-состава системы и определяется правилом рычага (при этом  $y^L + y^S = 1$ ) [1], [18]. Например, для состава  $x^c$  системы количественное соотношение между твердой и жидкой фазами  $y^S/y^L = ac/cb$ , а доля твердой фазы определяется как  $y^S = ac/ab$  (рис. 5.11).

Результирующая кривая  $G_m = f(x)$ , соответствующая равновесному состоянию системы в целом, показана сплошной линией на рис. 5.11.

## Глава 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

На основе рассмотренных зависимостей энергии Гиббса от концентрации компонентов, температуры и давления можно перейти к построению фазовых диаграмм в координатах  $T$ - $x$ ,  $P$ - $x$ ,  $P$ - $T$  для многокомпонентных систем. Рассмотрим построение  $T$ - $x$ -проекций диаграмм состояний.

Ранее (см. 5.1) было отмечено, что если давление не изменяется в широком интервале (например, до нескольких сотен ГПа), его влиянием на термодинамические свойства конденсированных фаз можно пренебречь, поэтому будем считать давление пара постоянным.

Принцип построения  $T$ - $x$ -диаграммы сводится к следующему. Для каждой температуры в заданном интервале температур строятся концентрационные зависимости  $G_m^{(r)} = f(x)$  для каждой  $r$ -фазы (жидкого и твердого растворов) и результирующая кривая  $G_m = f(x)$  для всей равновесной системы в целом  $x = 0 \dots 1$ . На основании  $G_m$ -кривых устанавливается фиксированное положение координат  $x^{(r)}$  точек, отвечающих составам фаз, находящихся в равновесии. Напомним, что координаты фигуративных точек находят с учетом того, что величины химических потенциалов компонентов для этих точек равны. С понижением температуры кривые  $G_m^{(r)} = f(x)$  поднимаются над осью абсцисс за счет энтропийного члена  $(-TS^M)$  и форма их изменяется. Скорость смещения кривых и их форма для разных фаз меняются по-разному при изменении температуры. Поэтому изменяются и составы равновесных фаз. Составы равновесных фаз для разных температур наносят на плоскость  $T$ - $x$ , по полученным точкам строят фазовые границы.

## 6.1. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах

Рассмотрим для примера построение  $T$ - $x$ -проекции диаграммы состояния бинарной системы, для которой характерна неограниченная растворимость компонентов в жидкой и твердой фазах, т. е. образуется неограниченный ряд твердых и жидкых растворов. Предположим, что известны температуры плавления чистых компонентов  $T_A$  и  $T_B$ , при этом  $T_B > T_A$ . Нанесем их на плоскость  $T$ - $x$  (рис. 6.1, *a*).

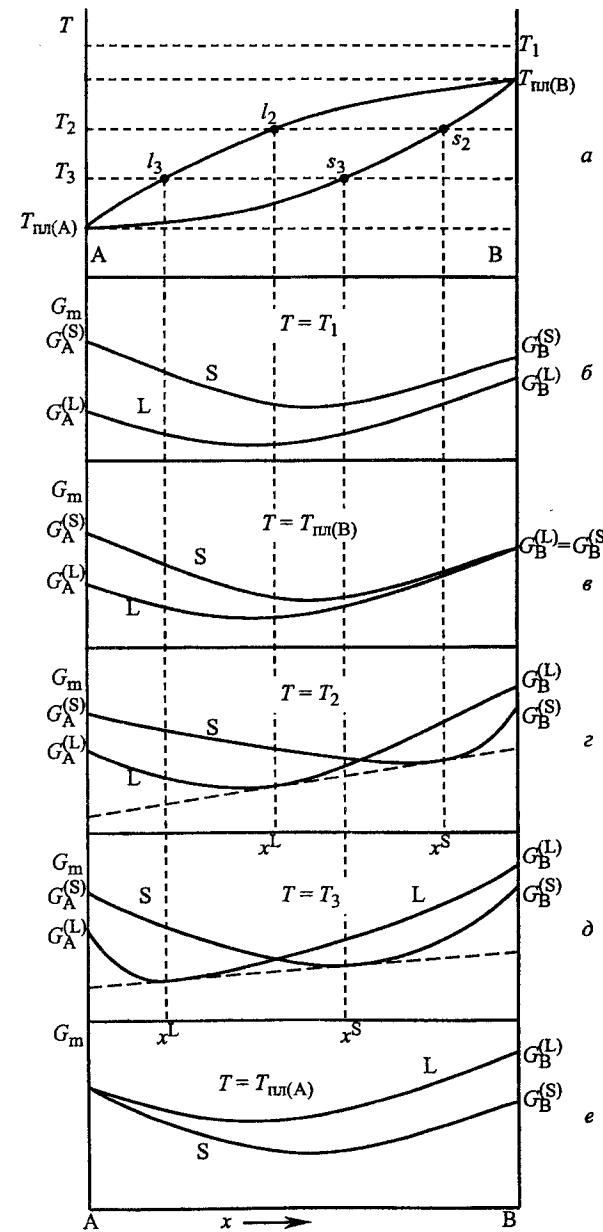


Рис. 6.1.  $T$ - $x$ -диаграмма (а) и зависимости молярной энергии Гиббса от состава для разных температур:  $b - T_1$ ,  $s - T_{\text{пл(В)}}$ ,  $z - T_2$ ,  $\partial - T_3$ ,  $e - T_{\text{пл(А)}}$

Допустим, что для нескольких температур определены изотермические кривые, отражающие концентрационные зависимости  $G_m^{(L)}$  и  $G_m^{(S)}$  для твердого и жидкого растворов соответственно (рис. 6.1, б, в, г, д, е). При температуре  $T_1$  (рис. 6.1, б)  $G_m^{(S)}$  расположена выше  $G_m^{(L)}$  во всем интервале концентраций. Следовательно, при этой температуре устойчивым является жидкий раствор. При температуре  $T_B$  кривые  $G_m^{(S)}$  и  $G_m^{(L)}$  имеют общую касательную и сливаются в точке  $x = 1$  (чистый компонент B). В однокомпонентной системе равенство  $G_{m,B}^{(S)} = G_{m,B}^{(L)}$  соответствует равновесию жидкой и твердой фаз компонента B, т. е. температуре его плавления.

Температура  $T_2$  занимает промежуточное положение между  $T_A$  и  $T_B$ . В этом случае имеем две пересекающиеся кривые  $G_m^{(S)}$  и  $G_m^{(L)}$ , к которым проводим общую касательную. Точки касания определяют составы равновесных фаз  $x^L$  и  $x^S$ . Сопряженные точки  $x^L$  и  $x^S$  проецируем на горизонтальную линию  $T = T_2$  (рис. 6.1, а). Зафиксированные положения фигуративных точек  $l_2$  и  $s_2$  (на диаграмме  $T$ - $x$ ) символизируют состояние сопряженных жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при температуре  $T_2$ .

Аналогичным образом можно найти пару сопряженных точек  $l_i$  и  $s_i$  для любой другой температуры  $T_i$  в интервале между  $T_A$  и  $T_B$ , например точки  $l_3$  и  $s_3$  на рис. 6.1, г. Далее, соединяя кривыми все точки  $l_i$  и  $s_i$  и замыкая их в точках  $T_A$  и  $T_B$ , получаем  $T$ - $x$ -проекцию фазовой диаграммы (рис. 6.1, а). Кривую, соединяющую все точки  $l_i$ , называют линией ликвидуса. Соответственно, кривая, объединяющая все точки  $s_i$ , называется линией солидуса.

Таким образом, линии ликвидуса  $l$  и солидуса  $s$  делят фазовую диаграмму на три области: выше линии  $l$  – однофазная область жидкой фазы (раствор), ниже линии  $s$  – область твердого раствора ( $r = 1$ ), а между ними – двухфазная область (гетерогенная смесь) твердого и жидкого растворов. Составы существующих жидкой и твердой фаз определяются по линиям ликвидуса и солидуса соответственно. Очевидно, что линия ликвидуса отвечает температурам начала кристаллизации при охлаждении жидкой фазы, а линия солидуса – температурам окончания кристаллизации.

Рассчитаем число степеней свободы для этих областей по уравнению (5.5). В однофазных областях число степеней свободы:  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ . Это

означает, что можно независимо изменять два параметра (температуру и состав), сохраняя равновесное состояние системы. В двухфазной области (между линиями  $l$  и  $s$ ) выполняется условие моновариантного равновесия ( $C = 1$ ), смысл которого заключается в том, что в пределах указанной области независимо можно изменять только один параметр (например, температуру).

Второй параметр (состав) для сохранения равновесного состояния системы должен изменяться строго в соответствии с положением линий ликвидуса и солидуса для новой температуры. Аналогичный анализ может быть проведен и для систем жидкая фаза – пар, твердая фаза – пар.

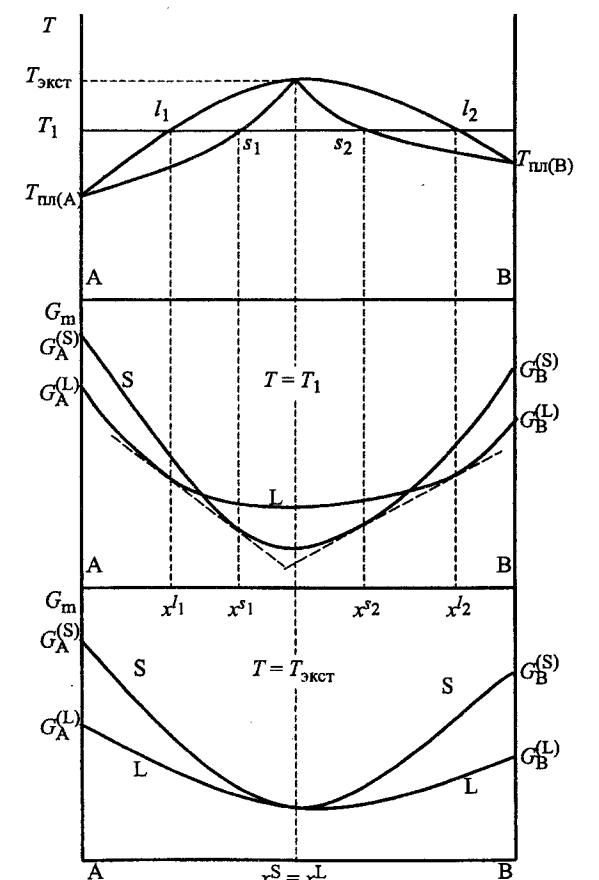


Рис. 6.2.  $T$ - $x$ -проекция (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса для температур: б –  $T_1$  и в –  $T_{\text{экст}}$

В конденсированных системах возможно существование равновесия не только между жидкой и твердой фазами, но и между жидкими фазами (расслоение жидких фаз) и между твердыми фазами (распад твердых растворов).

Диаграмма  $T$ - $x$ , представленная на рис. 6.1, является простейшей и характеризуется единственной ветвью ликвидуса и солидуса. Существуют и более сложные диаграммы состояния, например, приведенные на рис. 6.2, 6.3, которые отличаются характером взаимного влияния компонентов на температуру плавления.

Как видно из рис. 6.2, при добавлении компонентов А и В друг к другу температуры плавления повышаются. На рис. 6.3 показана противоположная ситуация, когда добавление компонентов друг к другу приводит к снижению температуры плавления. На обеих диаграммах кривые ликвидуса имеют общую точку: на рис. 6.2 – максимума, на рис. 6.3 – минимума. В точках экстремумов составы равновесных жидкой и твердой фаз одинаковы ( $x^L = x^S$ ), система ведет себя как однокомпонентная ( $C = 1 - 2 + 1 = 0$ ),  $G^{(L)}(x_{\text{экст}}) = G^{(S)}(x_{\text{экст}})$  (рис. 6.2, в). Твердый раствор состава  $x_{\text{экст}}$  плавится конгруэнтно.

В интервале температур между точками максимума (или минимума) и ближайшей температурой плавления одного из компонентов изотерма  $T_1$  (рис. 6.2, б) показывает наличие двухфазных равновесий при концентрациях левее и правее точки экстремума. Каждая пара сопряженных точек  $l_1 - s_1$  и  $l_2 - s_2$  при заданной температуре характеризуется собственным условием равновесия. К концентрационным зависимостям  $G^{(S)}$  и  $G^{(L)}$  через эти точки должны проходить общие касательные.

Диаграмма  $T$ - $x$  с минимумом на линии ликвидуса (рис. 6.3, а) имеет место в тех случаях, когда твердый раствор характеризуется положительным отклонением от идеального, т. е. энталпия смешения имеет большое положительное значение. В некотором интервале температур ниже  $T_{\text{экст}}$ , например при  $T = T_2$ , свободная энергия твердого раствора ( $G^{(\alpha)}$ ) в области всех составов, ниже свободной энергии механической смеси (рис. 6.3, б). Поэтому при  $T = T_2$  устойчивым является непрерывный ряд твердых растворов.

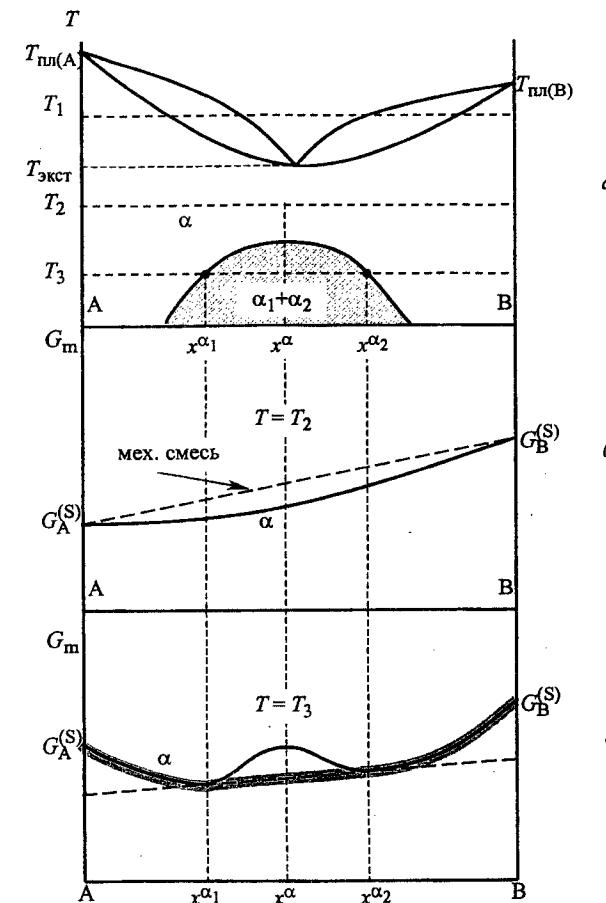


Рис. 6.3.  $T$ - $x$ -проекция (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса для температур: б –  $T_2$  и в –  $T_3$

С понижением температуры, за счет уменьшения по абсолютной величине отрицательного энтропийного фактора, энергия Гиббса возрастает и в некотором интервале концентраций (рис. 6.3, в) становится выше механической смеси твердых растворов составов  $x^{\alpha_1}$  и  $x^{\alpha_2}$ . В этом случае графический способ выявления условия равновесия фаз также сводится к проведению общей касательной к кривой  $G^{(\alpha_1)} = f(x)$  и  $G^{(\alpha_2)} = f(x)$  в точках, соответствующих минимумам.

В результате изменения характера зависимости  $G^{(\alpha)} = f(x)$  твердый раствор состава  $x^\alpha$ , который был устойчивым при  $T = T_2$ , становится нестабильным с понижением температуры и может распадаться на два твердых раствора различного состава  $x^{\alpha_1}$  и  $x^{\alpha_2}$ . Заштрихованная область на  $T$ - $x$ -диаграмме (рис. 6.3, а) называется областью неустойчивости однородного твердого раствора (областью распада).

**Примечание.** Вопрос о том, произойдет ли реально распад раствора или раствор будет существовать в метастабильном состоянии, здесь не обсуждается.

## 6.2. Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов

В бинарных системах, в которых компоненты различаются либо по характеру химической связи, либо по типу кристаллической структуры, либо по параметру решетки, растворимость компонентов друг в друге ограничена. Ограниченная растворимость компонентов характерна для некоторых металлических систем и систем металл–полупроводник. В этих системах различают два основных типа диаграмм состояния:

- с эвтектическим превращением;
- с перитектическим превращением.

### 6.2.1. Диаграммы состояния эвтектического типа

Диаграмма состояния эвтектического типа схематически показана на рис. 6.4, а.

Характерной особенностью диаграммы является то, что добавление компонентов друг к другу приводит к взаимному понижению их температур плавления. Диаграмма включает в себя шесть областей: три однофазные области (жидкий раствор –  $L$ , твердый раствор компонента В в А –  $\alpha$ , твердый раствор компонента А в В –  $\beta$ ) и три двухфазные ( $L + \alpha$ ,  $L + \beta$ ,  $\alpha + \beta$ ). В однофазных областях равновесия бивариантны, в двухфазных – моновариантны. Линии ликвидуса  $A'e$  и  $B'e$  представляют собой геометрическое место точек, соответствующих составам жидких растворов в двухфазных областях.

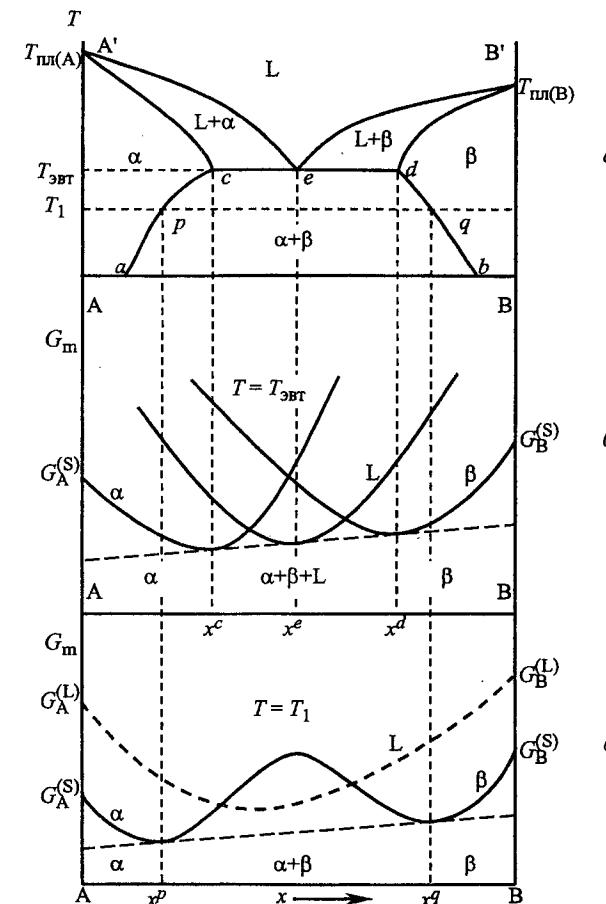
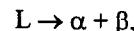


Рис. 6.4.  $T$ - $x$ -проекция диаграммы состояния эвтектического типа (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса для температур: б –  $T_{\text{эвт}}$  и в –  $T_1$

Линии солидуса  $A'e$  и  $B'e$  являются геометрическим местом точек, отвечающих предельным концентрациям твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно при температурах, превышающих температуру эвтектики  $T_{\text{эвт}}$ . Линии  $ac$  и  $bd$  ограничивают положение областей твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  при температурах ниже эвтектической и называются линиями ограниченной растворимости, или сольвуса (в термодинамике растворов эти линии называются бинодальми). Горизонтальная линия  $ced$  является эвтектической линией,

особенность которой состоит в том, что при  $T = T_{\text{эвт}}$  в сплавах состава от  $c$  до  $d$  в равновесии находятся три фазы, поэтому число степеней свободы  $C = 0$ . На линии эвтектики только три точки являются фигуративными. Они характеризуют предельную концентрацию твердых растворов  $\alpha$  (точка  $c$ ) и  $\beta$  (точка  $d$ ) и жидкого раствора  $L$  (точка  $e$ ) при температуре эвтектического превращения. Состав, при котором раствор еще полностью жидкий при  $T_{\text{эвт}}$ , называется эвтектическим составом (точка  $e$ ). Трехфазное равновесие на линии эвтектики можно записать в виде уравнения реакции:



из которого следует, что при снижении температуры ниже  $T_{\text{эвт}}$  из жидкой фазы состава  $e$  выпадает гетерогенная (эвтектическая) смесь двух твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ , составов  $c$  и  $d$  соответственно. Раствор эвтектического состава кристаллизуется при постоянной температуре.

Условие (5.4) для трехфазного равновесия на линии эвтектики записывается в виде:

$$\mu_A^{(\alpha)} = \mu_A^{(\beta)} = \mu_A^{(L)} \quad \text{и} \quad \mu_B^{(\alpha)} = \mu_B^{(\beta)} = \mu_B^{(L)}. \quad (6.1)$$

Используя прием, рассмотренный ранее в 5.3.8 на примере двухфазного равновесия, и на основании (6.1) получаем соотношение:

$$dG_m^{(L)}/dx = dG_m^{(\alpha)}/dx = dG_m^{(\beta)}/dx. \quad (6.2)$$

Из (6.2) вытекает, что если три фазы ( $L$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) находятся в равновесии, то их кривые концентрационных зависимостей  $G_m^{(r)} = f(x)$  должны иметь общую касательную. Точки касания должны соответствовать составам:  $c$  – для  $\alpha$ -фазы,  $e$  – для жидкой фазы  $L$  и  $d$  – для  $\beta$ -фазы (рис. 6.4, б). Относительное расположение  $G_m^{(r)}$ -кривых на рис. 6.4, б показывает, что в системе при  $T_{\text{эвт}}$  можно выделить три фазовые области: две однофазные области однородных твердых растворов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) и трехфазную область ( $L + \alpha + \beta$ ) гетерогенной смеси. При понижении температуры происходит смещение  $G_m^{(r)}$ -кривых всех фаз, наиболее значительное повышение энергии Гиббса имеет место для жидкой фазы, так как ее энтропия выше, чем у твердых фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . В результате при  $T < T_{\text{эвт}}$  общую касательную имеют только кривые  $G_m^{(\alpha)} = f(x)$  и  $G_m^{(\beta)} = f(x)$  (рис. 6.4, в). В области двухфазной смеси твердых растворов

$\alpha$  и  $\beta$  составы каждого из них остаются постоянными, соответствующими точкам касания. При изменении брутто-состава системы в этой области изменяется только количественное соотношение между фазами, определяемое по правилу рычага.

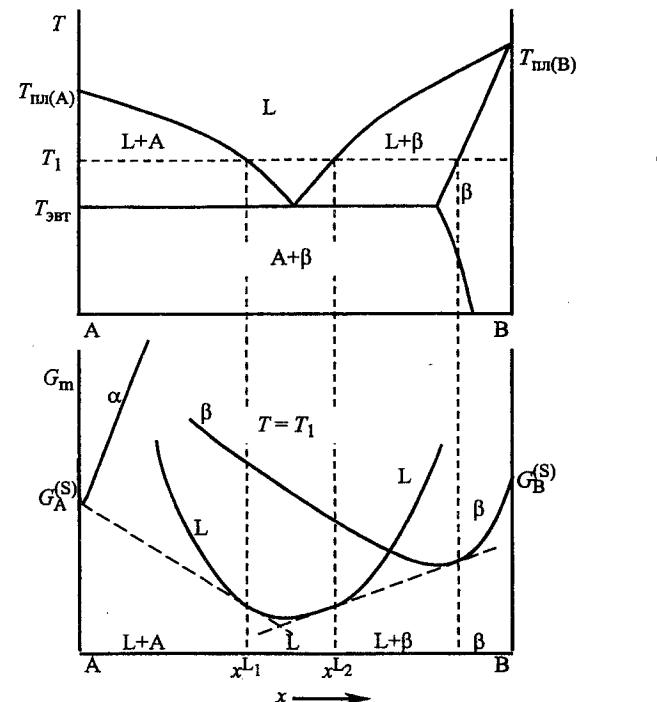


Рис. 6.5. а –  $T$ - $x$ -проекция диаграммы состояния эвтектического типа с твердым раствором со стороны В и б – концентрационные зависимости энергии Гиббса фаз для температуры  $T_1$

Диаграмма  $T$ - $x$ , схематически изображенная на рис. 6.4, а, относится к случаю, когда оба компонента А и В являются элементами с одинаковым характером химической связи. Вид фазовых диаграмм изменяется, если одним из компонентов является полупроводник, обладающий насыщенными и направленными ковалентными связями (как, например, кремний и германий) и в силу этого плохо растворяющий в себе элементы с ионной или металлической природой связи ( $H^M$  – велика). В качестве примера на рис. 6.5, а и 6.6, а приведены диаграммы, на которых отсутствуют области твердых рас-

тволов со стороны полупроводника (A). Как видно из рис. 6.5, б кривая  $G_m^{(\alpha)} = f(x)$  при  $T = T_1$  для твердого раствора  $\alpha$  (например, золота в германии), проходит выше, чем линейная зависимость  $G_m^{(A+L)} = f(x)$  гетерогенной смеси твердого вещества A и жидкого раствора состава  $x^L$ . Поэтому твердый раствор  $\alpha$  в данных условиях не образуется.

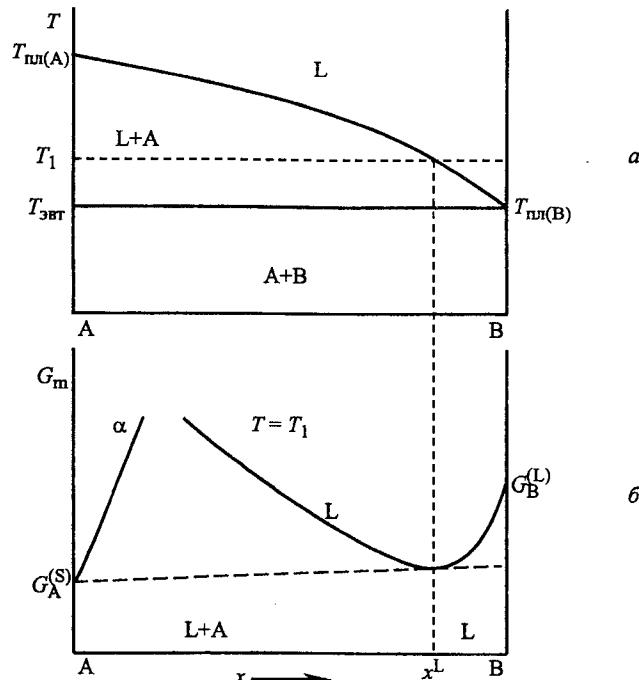


Рис. 6.6. а –  $T$ - $x$ -проекция диаграммы состояния с вырожденной эвтектикой и б – концентрационные зависимости энергии Гиббса фаз для температуры  $T_1$

Расположение кривых  $G_m = f(x)$  (рис. 6.6, б) поясняет отсутствие твердого раствора  $\alpha$  (например, индия в германии). Диаграмма с вырожденной эвтектикой интересна тем, что из расплава состава, близкого к одному из компонентов (например, точка  $x^L$ ), выпадают кристаллы второго компонента (A). Как отмечалось ранее (см. 5.3.3), взаимная растворимость компонентов, хотя бы очень маленькая (десятые доли процентов и меньше), имеется все-

гда. Для отображения малой растворимости на фазовой диаграмме используют другой масштаб по оси концентраций, строят так называемые крупномасштабные диаграммы состояния [5], [10], [16].

### 6.2.2. Диаграммы состояния перитектического типа

Характерной особенностью диаграммы перитектического типа (рис. 6.7, а) является то, что растворение одного компонента в другом, например B в A, понижает температуру плавления сплава. В то же время, компонент A, растворяясь в B, повышает температуру плавления. На диаграмме можно выделить шесть фазовых областей: три однофазные области ( $L$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) и три двухфазные ( $L + \alpha$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $L + \beta$ ). Условные обозначения и природа фаз те же, что и на диаграмме эвтектического типа.

Горизонтальная линия  $abd$  соответствует температуре перитектического превращения, которое представляет собой процесс образования одной фазы за счет взаимодействия двух других фаз, при этом одна из взаимодействующих фаз исчезает. Перитектическое превращение сплава, соответствующего фигуративной точке  $\Phi_1$  (рис. 6.7, а) можно схематически записать в виде реакции:  $L + \alpha = \alpha + \beta$ . Перитектическое превращение в бинарной системе, так же как и эвтектическое, является нонвариантным. Составы трех равновесных фаз, находящихся на линии перитектики, определяются точками касания ( $x^L$ ,  $x^\alpha$ ,  $x^\beta$ ) общей касательной, проведенной к каждой из трех кривых энергий Гиббса:  $G_m^{(L)}$ ,  $G_m^{(\alpha)}$ ,  $G_m^{(\beta)}$  (рис. 6.7, б). В интервале составов от  $x^\alpha$  до  $x^L$  ниже  $G_m$ -кривых каждой из трех фаз проходит прямая линия, совпадающая с касательной и соответствующая механической смеси трех фаз вышеуказанных составов.

Таким образом, с точки зрения геометрической термодинамики перитектическое равновесие является аналогом эвтектического. Однако в отличие от эвтектического варианта диаграммы точка  $x^L$ , определяющая состав жидкой фазы, не лежит между составами твердых растворов. Если при понижении температуры ниже эвтектической жидкая фаза становилась нестабильной, то в случае перитектической диаграммы устойчивая жидкая фаза сохраняется при  $T < T_{\text{перит}}$  для составов между точками  $b$  и  $d$  (рис. 6.7, в).

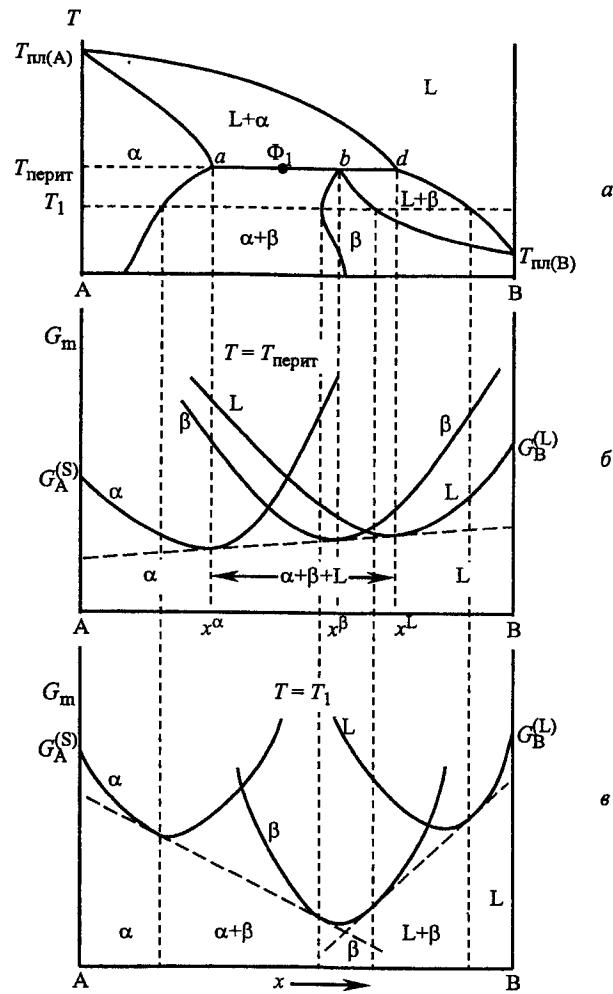


Рис. 6.7. *a* –  $T$ - $x$ -проекция диаграммы состояния перитектического типа и концентрационные зависимости энергии Гиббса фаз для температур: *б* – перитектики ( $T_{\text{перит}}$ ) и *в* –  $T_1$

Охлаждение сплавов с составами от  $b$  до  $d$  приводит к тому, что  $\alpha$ -фаза при взаимодействии с жидкой фазой полностью преобразуется (исчезает) в новую  $\beta$ -фазу.

Перитектический тип диаграмм встречается главным образом тогда, когда температуры плавления компонентов сильно различаются.

### 6.3. Диаграммы состояния с химическим соединением

При большом химическом средстве компонентов А и В их взаимодействие может приводить к образованию химического соединения типа  $A_nB_m$ , отличающегося характером химической связи и собственной (как правило, совершенно иной по сравнению с А и В) кристаллической структурой. Поэтому химическое соединение следует рассматривать как самостоятельный компонент системы, который характеризуется самостоятельным значением энергии Гиббса при каждой заданной температуре и составе. В области химического соединения зависимость  $G_m^{(AB)} = f(x)$  должна проходить ниже  $G_m$ -кривых твердых растворов и гетерогенной смеси компонентов.

Существуют соединения с широкой областью гомогенности (устойчивости), исчисляемой процентами и соединения с узкой областью гомогенности, составляющей десятые и меньшие доли процентов, не выявляемой на обычной фазовой диаграмме. Для того, чтобы отобразить границы узкой области гомогенности используют крупномасштабные диаграммы состояния. Ширина области гомогенности фазы характеризует отклонение ее состава от стехиометрического, обусловленного собственными точечными дефектами структуры [5]–[7], [10]. О ширине области гомогенности можно судить по крутизне кривых  $G_m^{(AB)} = f(x)$  (рис. 6.8).

Отклонения состава соединения от стехиометрического в сторону избытка компонента А (или В), как правило, не одинаковы, поэтому и минимум на зависимостях  $G_m^{(AB)} = f(x)$  может не соответствовать стехиометрическому составу соединения (рис. 6.8, кривые *б* и *в*).

По соотношению состава твердого соединения и жидкой фазы, образующейся при плавлении этого соединения, фазовые диаграммы с химическим соединением можно разделить на два типа:

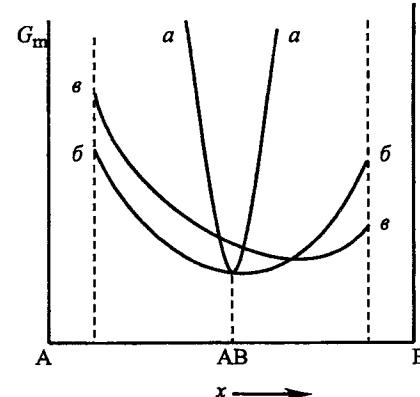


Рис. 6.8. Концентрационные зависимости энергии Гиббса для химического соединения AB с областями гомогенности: *а* – узкой; *б* и *в* – широкими

- диаграмма с конгруэнтным плавлением соединения;
- диаграмма с инконгруэнтным плавлением соединения.

Если находящиеся в равновесии при температуре плавления твердая и жидкая фазы имеют один и тот же состав, то такое плавление называют конгруэнтным, для него равновесие описывается уравнением:  $L \rightarrow S^{(AB)}$ . Температура плавления таких соединений лежит на линии ликвидуса, а сама линия имеет вид кривой с максимумом (рис. 6.9, *a, б*).

Обратим внимание на то, что на  $T$ - $x$ -диаграмме  $\alpha$ -фаза представляет собой твердый раствор компонента В в А, а  $\beta$ -фаза – твердый раствор компонента А в В. Однофазная область соединения АВ условно разделена на две части  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , отвечающие отклонению состава АВ от стехиометрического в сторону избытка компонента А и В соответственно.

Конгруэнтно плавящееся соединение разделяет бинарную систему на две подсистемы, в пределах которых фазовое равновесие может быть представлено одним из описанных выше видов простых диаграмм состояния, например диаграммой с эвтектическим превращением со стороны компонента А и перитектическим превращением со стороны В (рис. 6.9, *б*). Число подсистем может быть больше двух, если в системе А-В образуется несколько типов химических соединений. Построение и анализ концентрационных зависимостей изобарно-изотермического потенциала в каждой частной подсистеме осуществляется так же, как это было описано для систем эвтектического и перитектического типов (см. 6.2.1 и 6.2.2). Пример построения кривых  $G_m = f(x)$  приведен на рис. 6.9, *в* для  $T$ - $x$ -диаграммы, изображенной на рис. 6.9, *б*.

Плавление называют инконгруэнтным, если при плавлении соединение АВ распадается на жидкую (L) и твердую (S) фазы, которые отличаются по своему составу от состава соединения:



В этом случае плавление соединения происходит по перитектическому типу. Равновесие (6.3) является нонвариантным ( $C = 0$ ). Температура плавления соединения лежит ниже линии ликвидуса, в результате чего последняя не имеет максимума, связанного с соединением. Пример диаграммы состояния с инконгруэнтно плавящимся соединением АВ ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ) и твердыми растворами  $\alpha$  и  $\beta$  по краям диаграммы приведен на рис. 6.10.

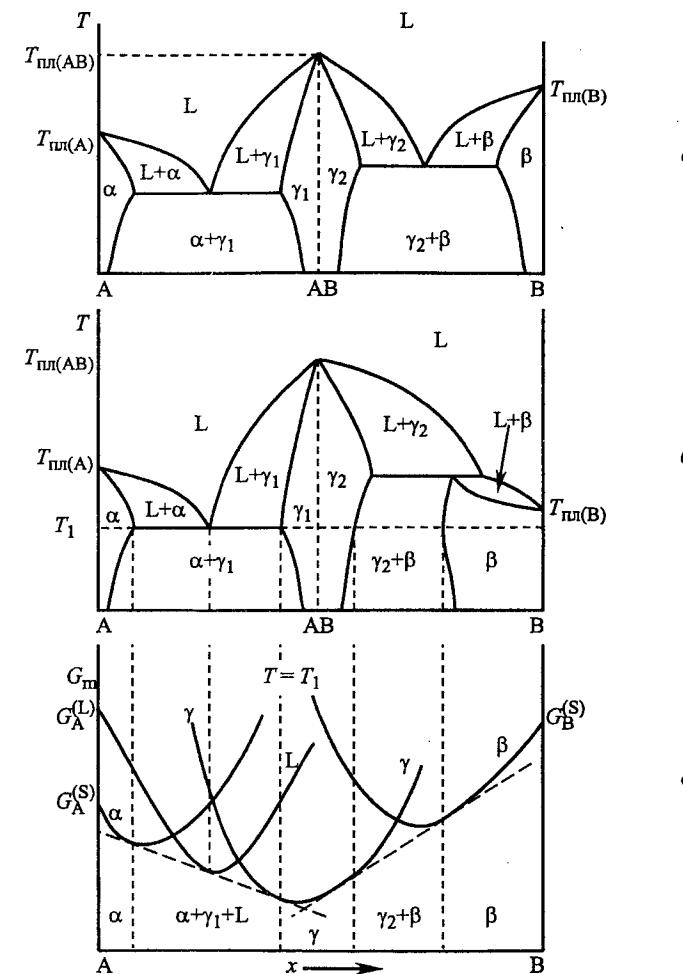


Рис. 6.9. *а, б* –  $T$ - $x$ -фазовые диаграммы состояния с конгруэнтно плавящимся химическим соединением АВ и *в* – концентрационные зависимости энергии Гиббса фаз для диаграммы типа (б) при температуре  $T_1$

Рассмотрим построение концентрационной зависимости энергии Гиббса жидкой фазы в системах с конгруэнтно плавящимся соединением. Остановимся на двух предельных случаях, которые могут иметь место при плавлении химического соединения АВ:

- 1) полная диссоциация соединения в жидкой фазе на компоненты А и В;

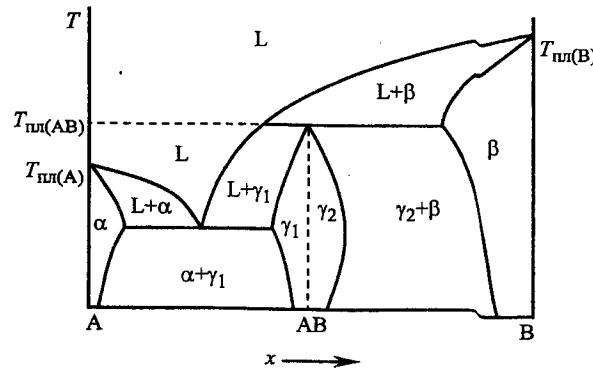


Рис. 6.10.  $T$ - $x$ -проекция диаграммы состояния с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением AB

2) отсутствие диссоциации соединения в жидкой фазе.

В реальных системах возможны и промежуточные варианты. В первом случае образуется одна жидкая фаза – однородный непрерывный раствор компонентов A и B с типичной для него концентрационной зависимостью  $G_m^{(L)} = f(x)$  (рис. 6.9).

Во втором случае недиссоциирующее в жидкой фазе соединение AB следует рассматривать как отдельный компонент, который при каждой заданной температуре характеризуется самостоятельным значением энергии Гиббса. В этих условиях необходимо учитывать две самостоятельные жидкие фазы:

- жидкий раствор A – AB ( $L_1$ );
- жидкий раствор B – AB ( $L_2$ ).

На основании этого общий характер изменения свободной энергии определяется кривой, показанной на рис. 6.11. Как видно из этого рисунка система A-B в жидком состоянии делится на две частные подсистемы, каждая из которых характеризуется своей кривой:  $L_1$  и  $L_2$ .

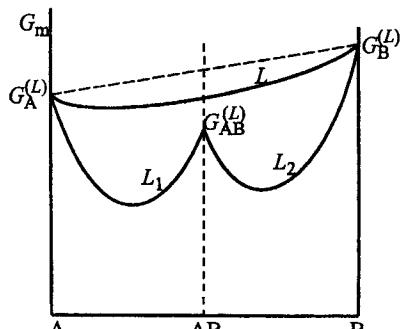


Рис. 6.11. Концентрационная зависимость энергии Гиббса для жидкой фазы в системе с химическим соединением (конгруэнтное плавление)

В данном случае было бы ошибочным проведение общей касательной к  $G_m$ -кривым для фаз  $L_1$  и  $L_2$ , так как по существу они принадлежат к абсолютно разным системам. В случае устойчивого недиссоциирующего соединения в жидком состоянии обе кривые  $G_m = f(x)$  для жидких фаз  $L_1$  и  $L_2$  должны лежать ниже, чем для одной жидкой фазы L (раствора A и B) как на рис. 6.11.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии рассмотрены основные физико-химические закономерности процессов, протекающих при синтезе полупроводниковых материалов. Общие вопросы термодинамики, подробно представленные в [1], [2], изложены очень кратко в главе 1. Главное внимание уделено термодинамике собственных точечных дефектов и методам анализа фазовых равновесий через построение  $P$ - $T$ - $x$ -диаграмм состояния.

Перспективным направлением в настоящее время является создание моделей и общей теории физико-химических процессов, протекающих при синтезеnanoструктурных материалов. Особенности свойств таких материалов связаны с увеличением поверхностной энергии и, как следствие, с необходимостью ее учета при вычислениях термодинамических потенциалов.

Из-за ограниченного объема пособия авторы были вынуждены опустить или максимально сжать многие вопросы физической химии. В связи с этим особая функциональная нагрузка возложена на список литературы. В него включены учебники и учебные пособия по основам смежных дисциплин, а также монографии для более глубокого изучения излагаемого предмета. Последние содержат обширную библиографию.

Авторы надеются, что пособие будет способствовать привлечению студентов к научным исследованиям в области материаловедения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глазов В. М. Основы физической химии. Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1981.
- Барыбин А. А., Сидоров В. Г. Физико-технологические основы электроники. Учебник для вузов. СПб.: Лань, 2001.
- Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
- Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справ. М.: Наука, 1979.
- Камчатка М. И., Чеснокова Д. Б. Физико-химические основы управления типом и концентрацией точечных дефектов в кристаллических фазах: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПБГЭТУ "ЛЭТИ", 1996.
- Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
- Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. Учебник для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высш. шк., 1993.
- Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений АВ. М.: Наука, 1975.
- Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая и др. М.: Наука, 1975.
- Зломанов В. П., Новоселова А. В.  $P$ - $T$ - $x$ -диаграммы состояния систем металлы-халькоген. М.: Наука, 1987.
- Левинский Ю. В.  $P$ - $T$ - $x$ -диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Металлургия, 1990.
- Новоселова А. В., Пашинкин А. С. Давление паров летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978.
- Технология тонких пленок: Справ. / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга, М.: Советское радио, 1977.
- Пашинкин А. С., Спивак М. М., Малкова А. С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Металлургия, 1987.
- Термодинамика и материаловедение полупроводников / Под ред. В. М. Глазова, М.: Металлургия, 1992.
- Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. Учеб. пособие. М.: Металлургия, 1987, 1973.
- Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии. М.: МИСИС, 1995.
- Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988.
- Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк., 1982.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ .....	4
Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА .....	9
2.1. Модели точечных дефектов в соединениях АВ .....	10
2.2. Квазихимическое описание процессов образования и ионизации точечных дефектов с учетом равновесия твердая фаза – пар .....	12
2.3. Решение системы уравнений, связывающих константы равновесия квазихимических реакций .....	17
2.4. Расчет граничных значений давлений пара компонентов .....	19
2.5. Расчет и построение зависимостей концентрации точечных дефектов и носителей заряда от давления пара и температуры .....	20
2.6. $P$ - $T$ - $x$ -диаграммы состояния и их применение для определения термодинамических условий получения фазы АВ с заданными свойствами....	24
2.7. Применение $P$ - $T$ - $x$ -диаграммы для определения энергии активации квазихимических процессов.....	28
2.8. Определение природы доминирующих дефектов в некоторых соединениях АВ.....	29
Глава 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ТИПОМ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ .....	32
3.1. Термодинамический анализ физико-химического процесса .....	33
3.2. Термодинамический анализ равновесия собственных точечных дефектов и носителей заряда в полупроводниковых фазах переменного состава .....	35
Глава 4. АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ.....	36
4.1. Метод диаграмм парциальных давлений и его возможности.....	36
4.2. Порядок построения диаграммы парциальных давлений (ДПД) в системе А-В-О .....	40
4.3. Построение диаграмм парциальных давлений в системе Sn-Te-O для различных температур .....	41
Глава 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ.....	43
5.1. Общие условия фазового равновесия в гетерогенных системах .....	43
5.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах .....	45
5.3. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах.....	52
5.3.1. Гетерогенная (механическая) смесь компонентов.....	53
5.3.2. Твердые и жидкие растворы.....	53
5.3.3. Расчет конфигурационной энтропии раствора.....	54

5.3.4. Зависимость энталпии и энергии Гиббса от состава для идеального раствора .....	56
5.3.5. Модель регулярного раствора .....	57
5.3.6. Концентрационная зависимость энергии Гиббса для неидеальных растворов .....	59
5.3.7. Метод определения химического потенциала из концентрационной зависимости энергии Гиббса .....	60
5.3.8. Определение состава равновесных фаз из концентрационных зависимостей энергии Гиббса .....	62
<b>Глава 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ .....</b>	
6.1. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах .....	64
6.2. Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов .....	70
6.2.1. Диаграммы состояния эвтектического типа .....	70
6.2.2. Диаграммы состояния перитектического типа .....	75
6.3. Диаграммы состояния с химическим соединением .....	77
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	81
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	82

Луцкая Ольга Федоровна,  
Чеснокова Джульетта Борисовна,  
Максимов Александр Иванович

**Химические и фазовые равновесия  
в технологии материалов электронной техники**

Учебное пособие

Редактор Н. В. Лукина

---

Подписано в печать 28.12.05. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 5,25.  
Гарнитура "Times New Roman". Тираж 200 экз. Заказ № 158.

---

Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"  
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5