

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

А. И. Максимов О. А. Александрова Е. В. Мараева

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ ИЗДЕЛИЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2018

УДК 621.315.592:544

ББК 385-03-06 я7

М17

Максимов А. И., Александрова О. А., Мараева Е. В.

М17 Физико-химические основы технологии изделий электроники и наноэлектроники: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018. 124 с.

ISBN 978-5-7629-2343-9

Рассмотрены физико-химические аспекты технологии материалов и изделий электроники и наноэлектроники, основы термодинамики дефектов в полупроводниковых материалах и теории адсорбции. 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 изделий электроники и наноэлектроники» для студентов, обучающихся по направлениям 11.03.04 «Электроника и Наноэлектроника» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», а также для магистрантов, аспирантов и научных сотрудников, работающих в области твердотельной электроники.

УДК 621.315.592:544

ББК 385-03-06 я7

Рецензенты: кафедра физики твердого тела и микроэлектроники НовГУ (д-р техн. наук, проф. Б. И. Селезнев); д-р физ.-мат. наук, проф. С. А. Немов (СПбПУ).

Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-2343-9

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018

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 пара компонентов и др. Только комплексное применение всех современных методов физической химии фаз переменного состава позволяет сделать технологию материалов электронной техники действительно управляемой и воспроизводимой. Мы подбирали материал для настоящего учебного пособия, руководствуясь именно этой основной задачей. Поэтому в пособии изложены как основные закономерности классической химической термодинамики, так и современные разделы физической химии фаз переменного состава. Часть мате-

риала представлена в виде конкретных задач и может быть использована при выполнении курсовых работ.

Учебное пособие предназначается для студентов, обучающихся по направлениям «Электроника и наноэлектроника» и «Нанотехнологии и микросистемная техника», при изучении дисциплин «Физико-химические основы технологии изделий электроники и наноэлектроники», «Физико-химические основы процессов микро- и нанотехнологии», «Физическая химия кристаллических материалов с дефектами», «Физическая химия материалов и процессов электронной техники». Представленные в 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.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные положения химической термодинамики изучаются студентами технологических специальностей многократно в рамках как химических, так и физических дисциплин. 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, энтальпия и др.) и формулы взаимосвязи между ними.

3. Все термодинамические функции математически есть функции состояния, т. е. их изменение определяется только конечным и начальным состояниями 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 время их протекания.

4. Термодинамика отвечает на вопрос о возможности протекания процесса, причем отрицательный ответ является абсолютным, а положитель-

ный – 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 3 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. Теплота 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, поэтому их бесконечно малое изменение равно вариации δq и δA .

Внутренняя энергия системы учитывает все виды кинетической энергии движения частиц, составляющих термодинамическую систему, и потенциальную 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 термодинамической системы. Абсолютное значение функции E определить невозможно, поэтому в термодинамике используют изменение внутренней энергии ΔE и вводят различные стандартные состояния как нуль шкалы отсчета.

Прежде всего это стандартные условия: $T = 298 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм.}^*$

Если в качестве термодинамической системы рассматривается идеальный 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 – энтальпия процесса.

*В данном пособии для обозначения давления используется символ P , так как строчной буквой p в полупроводниковой электронике принято обозначать концентрацию дырок. Для единиц давления используется внесистемная единица – атмосфера: $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$.

Таким образом, при $P = \text{const}$ или при $V = \text{const}$ тепловой эффект реакции численно равен изменению функции состояния, что и позволяет рассматривать его в химической термодинамике, построенной математически только на использовании функций состояния.

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 « \leq » относится к равновесию (т. е. обратимому процессу), знак « $<$ » – к необратимому (самопроизвольному) процессу.

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

Несложные преобразования на базе второго закона позволяют ввести 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 $P = \text{const}$ 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 энтальпия H – это полная энергия системы, а TS – связанная энергия, то $G = H - TS$ – это свободная энергия системы, которую при обратимом 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 Гельмгольца F – это изохорно-изотермический потенциал, а энтальпия H – изоэнтропно-изобарический.

Так как большинство процессов в технологии электронной техники протекает с участием газовой фазы при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, 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 $P = 1$ атм. Наличие верхнего индекса «0» в любой формуле термодинамики требует использования атмосферы в качестве единицы давления. Поэтому целесообразно все промежуточные расчеты в термодинамике проводить с использованием атмосфер, а конечный результат при необходимости переводить в паскали – единицу давления СИ.

В термодинамических справочниках [3], [4] приводятся значения стандартной энтальпии образования (formation) вещества: ΔH_{298f}^0 – это тепловой эффект реакции образования одного моля вещества при стандартных условиях ($P = 1$ атм 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

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 + dT^{-2}. \quad (1.6)$$

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

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{fT}^0, \quad (1.7)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты участвующих в реакции веществ.

Аналогично рассчитывается изменение энтропии.

Соотношения (1.3), (1.5)–(1.7) позволяют для обобщенной химической реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитать изменение свободной энергии для любой температуры T :

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

где $\Delta C_P^0 = c C_{PC}^0 + d C_{PD}^0 - a C_{PA}^0 - b C_{PB}^0$.

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 энтальпия и энтропия фазового перехода (положительная энтальпия фазового перехода, указанная в справочниках, для исходных веществ приобретает знак «-» согласно (1.7)):

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

Например, для системы $B_{тв(ж)} = 1/2 B_{2(пар)}$

$$\Delta C_P^{0(1)} = \frac{1}{2} C_{PB_{2(пар)}}^0 - C_{PB_{(тв)}}^0;$$

$$\Delta C_P^{0(2)} = \frac{1}{2} C_{PB_{2(пар)}}^0 - C_{PB_{(ж)}}^0 \quad (T_{ф.п} = T_{пл} B).$$

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

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

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

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

Комбинируя уравнения для первого (1.1) и второго (1.2) законов термодинамики, получаем фундаментальное уравнение состояния для закрытой системы:

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

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 (1.14) добавляется соответствующее слагаемое, что превращает это уравнение в фундаментальное уравнение состояния для открытых систем:

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

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.

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 из-

менении 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 АВ

Основными типами точечных дефектов, реализующихся в кристалле АВ, 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 А в узле В), 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 ответа на вопрос о преобладающих дефектах необходимо учитывать 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 энтальпию 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 2 валентных электрона атома серы должны быть переданы атому цинка. Это происходит потому, что для образования устойчивого октета у цинка есть только 2 валентных электрона (A^2), а у серы – 6 (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 Cu_{Pb} , 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 АВ:

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

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

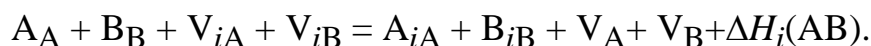
2) структуры по Френкелю (смещение атома из узла в междоузлие с образованием вакансии в узле):

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

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

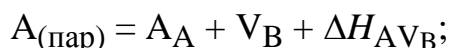
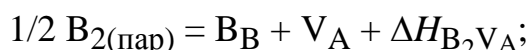


4) междоузельное разупорядочение:

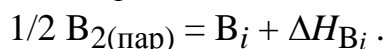


Эти 4 типа дефектных структур не связаны с отклонением состава кристалла от стехиометрии. Отклонение состава кристалла от стехиометрического может быть описано только с учетом равновесия «кристалл–пар» путем введения следующих дефектных структур:

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



2) структуры внедрения:



Для соединений АВ согласно изложенному выше атом А в междоузлии выступает как донор, а атом В в междоузлии – 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 междоузлии 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, преобладают дефекты того типа, энтальпия 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 АВ с заданным составом в пределах области гомогенности фазы осуществляется в условиях бивариантных равно-

весий [8], [9]. Это означает, что в процессе отжига или синтеза материала необходимо поддерживать постоянными 2 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 АВ 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 АВ – пар компонента В (или А)» связаны через константу диссоциации K_{AB} :

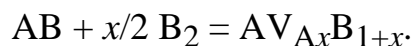
$$AB_{(тв)} = A_{(пар)} + 1/2 B_{2(пар)}; \quad K_{AB} = P_A P_{B_2}^{1/2} = \text{const при } T_{AB} = \text{const}.$$

Равновесие $B_{(тв., ж)} = 1/2 B_{2(пар)}$ 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:

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

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

Пусть бинарный кристалл АВ находится в равновесии с газовой фазой, содержащей электроотрицательный компонент В в виде молекул B_2 . В этом случае отклонения от стехиометрического состава АВ обеспечиваются при высоких давлениях P_{B_2} поглощением компонента В из газовой фазы. В рамках модели структуры вычитания подрешетка компонента В достраивается с поверхности АВ 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 АВ существует определенная концентрация тепловых парных дефектов по Шотки, определяемых следующим полным уравнением:

$$AB = A_{1-x}V_AxV_Bx + xA_A + xB_B + \Delta H_S.$$

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, а при расчетах энергии на один моль частиц применяют универсальную газовую постоянную R); ΔH_S – энтальпия 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

$$K_S^0 = \exp(\Delta S/k) = (v/v_1)^q; \quad \ln K_S^0 = \Delta S/k = q \ln(v/v_1);$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{кол}} = k q \ln(v/v_1),$$

где v и v_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 координатах $\ln K = f(1/T)$ 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 ΔH и ΔS не зависят от температуры, что справедливо лишь для узкого интервала температур.

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

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

Аналогичные уравнения соответствуют равновесию $AB_{(\text{ТВ})} - A_{(\text{пар})}$:

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

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

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

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 ($> 600^\circ\text{C}$) 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 , ΔE_i определяют экспериментально (например, из температурной зависимости концентрации носителей заряда, исследуемой с помощью 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 δ – 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, разумеется, 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 ΔH_{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, принято применять приближение Броувера [6]. Смысл приближения состоит в аппроксимации уравнения электронейтральности (2.6) для различных областей давлений P_{B_2} , ограничившись наибольшими слагаемыми:

- Область I – малые значения P_{B_2} : $n = [V_B^+]$ – фаза АВ имеет n -тип проводимости, причем поставщиком электронов являются ионизированные вакансии 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' концентрации 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 ΔE определяется процессом передачи электрона от вакансии V_B к вакансии V_A :

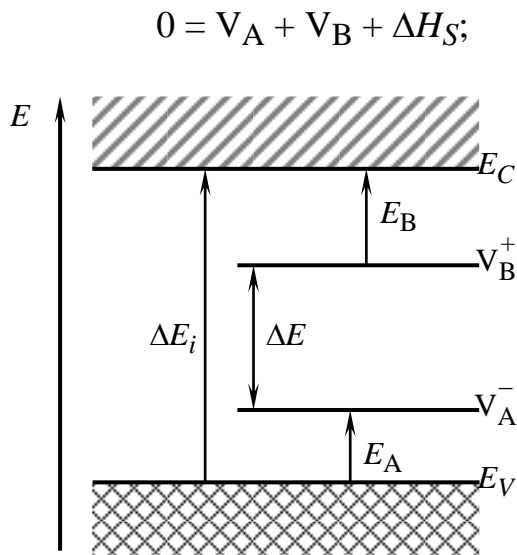


Рис. 2.1. Энергетическая диаграмма соединения АВ с дефектами по Шотки

$$0 = V_A + V_B + \Delta H'_S; \quad V_A + V_B = V_A^- + V_B^+ + \Delta E.$$

Из энергетической диаграммы кристалла АВ 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 собой 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, энтальпия образования заряженных дефектов по Шотки $\Delta H'_S = \Delta H_S - (\Delta E_i - E_A - E_B)$.

Таблица 2.1

**Концентрации точечных дефектов и носителей заряда
в различных областях приближения Бrouwera**

[]	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
$[V_B]$	$K_i K'_S / (K_A K_B R)$	$K_i K'_S / (K_A K_B R)$	$K_i K'_S / (K_A K_B R)$	$K_i K'_S / (K_A K_B R)$

Выражения для концентраций точечных дефектов и носителей заряда, полученные в результате решения системы уравнений (2.1)–(2.7) для различ-

ных областей приближения условия электронейтральности, представлены в табл. 2.1 [6]. 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, $+1/2$, $+1$. 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.

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 АВ.

2.4. 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 $AB_{(ТВ)} - B_2_{(пар)}$ [10], [11].

P - T - x -диаграмма состояния является трехмерной объемной диаграммой, экспериментальные исследования которой представляют собой серьезную физико-химическую задачу, 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 3 параметра состояния бинарной фазы переменного состава.

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

кое 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_{AB} , а компонент В – при температуре T_B в течение времени, достаточного для диффузии В в АВ ($T_B < T_{AB}$). 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.

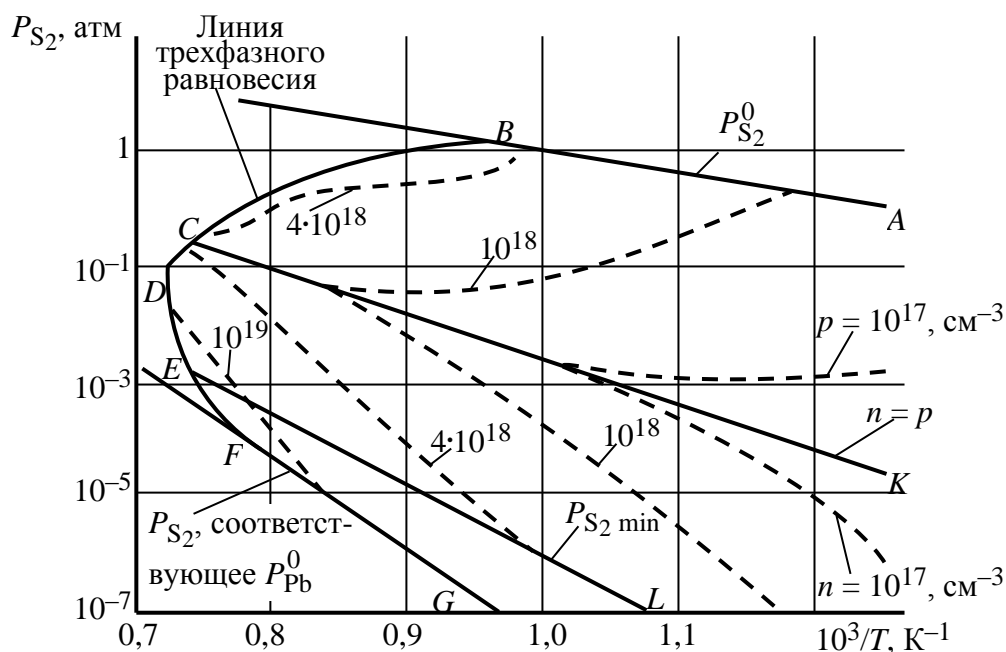


Рис. 2.2. P_{S_2} - T - x -диаграмма сульфида свинца

Для сохранения высокотемпературного равновесия дефектов T_{AB} должна быть меньше $0,75 T_{пл(AB)}$. При большей температуре высокая скорость диффузии дефектов не позволяет сохранить их высокотемпературные концентрации. На закаленном образце измеряют тип и концентрацию носителей заряда с помощью эффекта Холла. 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 вакансии в подрешетке В (или атом А в междоузлии) при однократной ионизации дает один электрон в зону проводимости, создавая n -тип проводимости, а вакансии в подрешетке А дает дырку в валентную зону, обеспечивая p -тип проводимости. Таким образом, один эксперимент дает следующие параметры: P_{B_2} , T_{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_{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 В: $\ln P_{B_2} = -\Delta H_{\text{исп}}(B)/(RT) + \Delta S_{\text{исп}}(B)/R$.

На рис. 2.2 это линия AB . Эта линия часто совпадает с границей области гомогенности фазы АВ со стороны компонента В (если пар над АВ с избытком В состоит в основном из молекул B_2 , т. е. $P_{B_2} \gg P_{AB}$).

Выбор компонента В 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 АВ). Чтобы уменьшить P_{B_2} и достичь условия $P_{B_2} < P_{B_2\text{min}}$, компонент В в ампуле заменяют компонентом А.

Соединение АВ всегда частично диссоциирует по уравнению: $AB_{(тв)} = A_{(пар)} + 1/2B_{2(пар)}$, $K_{AB} = P_A P_{B_2}^{0,5} = \text{const}$ при $T_{AB} = \text{const}$; $P_{B_2}^{0,5} = K_{AB}/P_A$. 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 А, причем давление P_A пересчитано в давление P_{B_2} через константу равновесия K_{AB} (линия FG на рис. 2.2). Таким образом, нижняя область диаграммы ограничивается кривой давления насыщенного пара над чистым компонентом А или фазой, находящейся в равновесии с нестехиометрическим АВ со стороны избытка А, верхняя – над чистым В или фазой, находящейся в равновесии с нестехиометрическим АВ со стороны избытка В. Например, на T - x -проекции диаграммы состояния системы Pb–О правее PbO существует соединение Pb_3O_4 , поэтому P_{O_2} - T - x -диаграмма для PbO сверху ограничена линией равновесного давления кислорода над сосуществующими фазами PbO и Pb_3O_4 [7].

Состав фазы АВ в пределах области ее гомогенности изображается на P_{B_2} - T - x -диаграмме с помощью изоконцентрат. Пусть $T_{AB} = \text{const}$, а P_{B_2} увеличиваем. Процесс заполнения вакансий в подрешетке В и переход от фазы АВ n -типа проводимости к соединению АВ стехиометрического состава происходит по уравнению $AB_{1-y}V_y + y/2 B_2 = AB$.

Дальнейшее увеличение P_{B_2} создает вакансии в подрешетке компонента А, т. е. p -тип проводимости: $AB + x/2 B_2 = AV_{Ax}B_{1+x}$.

Линия термодинамического p - n -перехода отвечает условию $p = n$, т. е. показывает температурную зависимость давления пара P_{B_2} над соединением АВ стехиометрического состава (линия $СК$ на рис. 2.2). 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:

$$AB_{(ТВ)} = A_{(пар)} + 1/2 B_{2(пар)}; \quad K_{AB} = P_A P_{B_2}^{1/2}; \quad P = P_A + P_{B_2} + P_{AB}.$$

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

Таким образом, минимуму общего давления пара отвечает стехиометрический состав паровой фазы (линия EL на рис. 2.2).

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 $T_{PbS} < 0,75T_{пл}$. Например: $T_{пл}(PbS) = 1400 \text{ К}$, $T_{PbS} = 1000 \text{ К}$. Проведем вертикальную изотерму для $T_{PbS} = 1000 \text{ К}$, 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 В 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_{PbS} , а конец ампулы с компонентом S – при T_S . Соблюдение этих термодинамических условий обеспечивает получение PbS с $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

2.5. Определение природы доминирующих дефектов в некоторых соединениях АВ

Выяснение природы доминирующих дефектов представляет собой 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:

$$\begin{aligned} 1/2 B_2 &= B_B + V_A; & V_A &= V_A^- + h^+; \\ 1/2 B_2 &= B_i; & B_i &= B_i^- + h^+. \end{aligned}$$

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

$$A_i = A_i^+ + e^-; \quad B_B = V_B + 1/2 B_2; \quad V_B = V_B^+ + e^-.$$

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_{B_2} . Например, методом изотопного обмена установлено, что коэффициент самодиффузии кобальта в кристалле $\text{CoO}_{1+\gamma}$ увеличивается с ростом γ . 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 [6], [10]. Следует отметить, что энтальпии и энтропии процессов зависят от температуры. Только в первом приближении можно пренебречь этой зависимостью. В этой таблице величины K^0 и ΔH приведены к эффективным значениям, не зависящим от температуры в узком интервале около 1000 К.

Таблица 2.2

Тип и энергия разупорядочения в некоторых соединениях АВ

Соединение	Тип разупорядочения	Константа равновесия	Предэкспоненциальный множитель, K^0		Энтальпия, ΔH , эВ
			Значение	Единица измерения	
PbS	$1/2S_2 = S_S + V_{Pb}$	$K_{S_2V} = [V_{Pb}]/(P_{S_2})^{1/2}$	$1,1 \cdot 10^{19}$	$\text{см}^{-3}/\text{атм}^{1/2}$	0,5
	$0 = V_{Pb} + V_S$	$K_S = [V_{Pb}][V_S]$	$8,8 \cdot 10^{42}$	см^{-6}	2,5
	$0 = V_{Pb}^- + V_S^+$	$K'_S = [V_{Pb}^-][V_S^+]$	$3,5 \cdot 10^{43}$	см^{-6}	1,78
	$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h^+$	$K_{Pb} = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}]$	$2,8 \cdot 10^{21}$	см^{-3}	0,14
	$V_S = V_S^+ + e^-$	$K_{(S)} = [V_S^+]n/[V_S]$	$2,8 \cdot 10^{21}$	см^{-3}	0,14
PbSe	$Pb_{Pb} + V_i = Pb_i + V_{Pb}$	$K_F = [V_{Pb}][Pb_i]$	$4,4 \cdot 10^{41}$	см^{-6}	2,11
	$Pb_{Pb} + V_i = Pb_i^+ + V_{Pb}^-$	$K'_F = [Pb_i^+][V_{Pb}^-]$	$1,8 \cdot 10^{42}$	см^{-6}	1,8
	$Pb_i = Pb_i^+ + e^-$	$K_{Pbi} = [Pb_i^+]n/[Pb_i]$	$1,1 \cdot 10^{20}$	см^{-3}	0,14
	$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h^+$	$K_{Pb} = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}]$	$1,1 \cdot 10^{20}$	см^{-3}	0,14
	$1/2Se_2 = Se_{Se} + V_{Pb}$	$K_{Se_2V} = [V_{Pb}]/(P_{Se_2})^{1/2}$	$5,6 \cdot 10^{19}$	$\text{см}^{-3}/\text{атм}^{1/2}$	0,11
PbTe	$Pb_{Pb} + V_i = Pb_i + V_{Pb}$	$K_F = [V_{Pb}][Pb_i]$	$8,3 \cdot 10^{42}$	см^{-6}	2,47
	$Pb_{Pb} + V_i = Pb_i^+ + V_{Pb}^-$	$K'_F = [Pb_i^+][V_{Pb}^-]$	$3,3 \cdot 10^{43}$	см^{-6}	2,17
	$Pb_i = Pb_i^+ + e^-$	$K_{Pbi} = [Pb_i^+]n/[Pb_i]$	$4,0 \cdot 10^{19}$	см^{-3}	0,14
	$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h^+$	$K_{Pb} = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}]$	$4,0 \cdot 10^{19}$	см^{-3}	0,14
	$1/2Te_2 = Te_{Te} + V_{Pb}$	$K_{Te_2V} = [V_{Pb}]/(P_{Te_2})^{1/2}$	$4,3 \cdot 10^{18}$	$\text{см}^{-3}/\text{атм}^{1/2}$	0,11
PbO	$0 = V_{Pb} + V_O$	$K_S = [V_{Pb}][V_O]$	$7,6 \cdot 10^{44}$	см^{-6}	6,03
	$V_{Pb} = V_{Pb}^- + h^+$	$K'_{Pb} = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}]$	$3,5 \cdot 10^{20}$	см^{-3}	0,2
	$V_O = V_O^+ + e^-$	$K'_O = [V_O^+]n/[V_O]$	$9,0 \cdot 10^{18}$	см^{-3}	0,25
	$V_{Pb}^- = V_{Pb}^{2-} + h^+$	$K''_{Pb} = [V_{Pb}^{2-}]p/[V_{Pb}^-]$	$3,5 \cdot 10^{20}$	см^{-3}	0,58
	$V_O^+ = V_O^{2+} + e^-$	$K''_O = [V_O^{2+}]n/[V_O^+]$	$9,0 \cdot 10^{18}$	см^{-3}	0,5
	$1/2O_2 = O_O + V_{Pb}$	$K_{O_2V} = [V_{Pb}]/(P_{O_2})^{1/2}$	$1,3 \cdot 10^{18}$	$\text{см}^{-3}/\text{атм}^{1/2}$	0,2

Соединение	Тип разупорядочения	Константа равновесия	Предэкспоненциальный множитель, K^0		Энтальпия, ΔH , эВ
			Значение	Единица измерения	
ZnO	$1/2\text{O}_2 = \text{O}_\text{O} + \text{V}_\text{Zn}$	$K_{\text{O}_2\text{V}} = [\text{V}_\text{Zn}]/(P_{\text{O}_2})^{1/2}$	3,06	ат. дол./атм ^{1/2}	2
	$0 = \text{V}_\text{Zn} + \text{V}_\text{O}$	$K_\text{S} = [\text{V}_\text{Zn}][\text{V}_\text{O}]$	$2,8 \cdot 10^8$	ат. дол. ²	6,29
	$0 = \text{V}_\text{Zn}^- + \text{V}_\text{O}^+$	$K'_\text{S} = [\text{V}_\text{Zn}^-][\text{V}_\text{O}^+]$	$1,0 \cdot 10^5$	ат. дол. ²	4,04
	$\text{Zn}_\text{Zn} + \text{V}_i = \text{Zn}_i + \text{V}_\text{Zn}$	$K_\text{F} = [\text{V}_\text{Zn}][\text{Zn}_i]$	$8,2 \cdot 10^2$	ат. дол. ²	6,67
	$\text{Zn}_\text{Zn} + \text{V}_i = \text{Zn}_i^+ + \text{V}_\text{Zn}^-$	$K'_\text{F} = [\text{Zn}_i^+][\text{V}_\text{Zn}^-]$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	ат. дол. ²	4,36
	$\text{V}_\text{Zn} = \text{V}_\text{Zn}^- + \text{h}^+$	$K_\text{Zn} = [\text{V}_\text{Zn}^-]p/[\text{V}_\text{Zn}]$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	ат. дол.	0,97
	$\text{V}_\text{Zn}^- = \text{V}_\text{Zn}^{2-} + \text{h}^+$	$K'_\text{Zn} = [\text{V}_\text{Zn}^{2-}]p/[\text{V}_\text{Zn}^-]$	$1,4 \cdot 10^3$	ат. дол.	2,97
	$\text{V}_\text{O} = \text{V}_\text{O}^+ + \text{e}^-$	$K_\text{O} = [\text{V}_\text{O}^+]n/[\text{V}_\text{O}]$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	ат. дол.	0,22
	$\text{Zn}_i = \text{Zn}_i^+ + \text{e}^-$	$K_\text{Zni} = [\text{Zn}_i^+]n/[\text{Zn}_i]$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	ат. дол.	0,22
CdTe	$\text{Cd}_\text{Cd} + \text{V}_i = \text{Cd}_i + \text{V}_\text{Cd}$	$K_\text{F} = [\text{V}_\text{Cd}][\text{Cd}_i]$	$1,9 \cdot 10^{36}$	см ⁻⁶	2,37
	$\text{Cd}_\text{Cd} + \text{V}_i = \text{Cd}_i^+ + \text{V}_\text{Cd}^-$	$K'_\text{F} = [\text{Cd}_i^+][\text{V}_\text{Cd}^-]$	$7,6 \cdot 10^{36}$	см ⁻⁶	1,04
	$\text{Cd}_i = \text{Cd}_i^+ + \text{e}^-$	$K_\text{Cdi} = [\text{Cd}_i^+]n/[\text{Cd}_i]$	$1,0 \cdot 10^{20}$	см ⁻³	0,14
	$\text{V}_\text{Cd} = \text{V}_\text{Cd}^- + \text{h}^+$	$K_\text{Cd} = [\text{V}_\text{Cd}^-]p/[\text{V}_\text{Cd}]$	$2,5 \cdot 10^{19}$	см ⁻³	1,2
	$\text{V}_\text{Cd}^- = \text{V}_\text{Cd}^{2-} + \text{h}^+$	$K'_\text{Cd} = [\text{V}_\text{Cd}^{2-}]p/[\text{V}_\text{Cd}^-]$	$1,4 \cdot 10^{19}$	см ⁻³	0,57
	$\text{Cd}_{(\text{газ})} + \text{V}_i = \text{Cd}_i$	$K'_\text{Cdi} = [\text{Cd}_i]/P_\text{Cd}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	см ⁻³ /атм	-0,95
	$\text{Cd}_{(\text{газ})} + \text{V}_i = \text{Cd}_i^+ + \text{e}^-$	$K''_\text{Cdi} = [\text{Cd}_i^+]n/P_\text{Cd}$	$1,0 \cdot 10^{30}$	см ⁻⁶ /атм	-0,81
KBr	$0 = \text{V}_\text{K} + \text{V}_\text{Br}$	$K_\text{S} = [\text{V}_\text{K}][\text{V}_\text{Br}]$	$2,6 \cdot 10^3$	ат. дол. ²	6,0
	$0 = \text{V}_\text{K}^- + \text{V}_\text{Br}^+$	$K'_\text{S} = [\text{V}_\text{K}^-][\text{V}_\text{Br}^+]$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	ат. дол. ²	1,92

Рассмотрим предэкспоненциальные множители, связанные с энтропией процессов. Если энтальпии 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 $1/T = 0$. Единица измерения K^0 определяет единицу измерения константы K .

Как правило, концентрации дефектов выражаются либо в атомных долях, либо в числе дефектов в 1 см³. Пересчет производят через число атомов в 1 см³ твердого тела. Для его определения надо знать тип решетки и ее период. Например: PbS имеет решетку типа NaCl с периодом $a = 0,5935$ нм. Элементарная ячейка – это куб с ребром 0,5935 нм и объемом $0,5935^3 \cdot 10^{-21}$ см³, который содержит 8 атомов (кратность ячейки). Тогда 1 см³ 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/см³.

Кроме того, число атомов в 1 см³ q можно определить из плотности вещества d с использованием его относительной атомной массы M и числа Авогадро N_A :

$$q = d N_A / M.$$

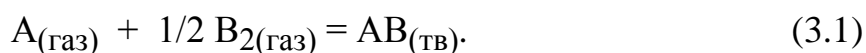
Процесс образования дефектов по Шотки связан с выходом атомов из кристалла и достройкой решетки с поверхности. Поэтому энтальпия ΔH_S должна коррелировать с энергией сублимации для простых веществ и энергией атомизации для химических соединений. Сравнение этих величин показывает, что $\Delta H_S \cong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

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

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

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ 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 реализации процесса в условиях замкнутого или квазизамкнутого объема в диапазоне температур 298...1500 К. В качестве технологического метода выбираем метод синтеза соединения АВ из двух независимых источников, содержащих свободные компоненты А и В. 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. Результатом выполнения первого этапа с использованием классической термодинамики является выбор условий, при которых реализуется протекание основного процесса. Вто-

рой 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 следующий:

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

$$\Delta H_{f298}^0, S_{298}^0, C_P^0 = a + bT + cT^2 + dT^{-2}.$$

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

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 ΔG_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 энтальпия большинства процессов слабо изменяется при изменении температуры.

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: $P_{A \text{ реал}} = 2 P_{B_2 \text{ реал}}$.

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: $A_{(ТВ)} = A_{(пар)}$, $B_{(ТВ)} = 1/2 B_{2(пар)}$.

Схема анализа аналогична рассмотренной выше. Следует заметить, что при нагревании от $T = 298 \text{ К}$ 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 $\ln P_{A \text{ равн}} = f(1/T_A)$, $\ln P_{B_2 \text{ равн}} = f(1/T_B)$, затем сравнить полученные результаты с аналогичными экспериментальными зависимостями из литературы путем построения их на одном графике или путем анализа температур кипения.

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 гл. 2. Поэтому здесь мы приведем 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 концентраций точечных дефектов и носителей заряда в зависимости 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 концентраций точечных дефектов и носителей заряда от давления пара компонента В или А для температуры T_1 , равной $0,7 T_{пл(AB)}$ – температуры плавления фазы АВ.

5. Рассчитать инверсные давления пара компонента В или А для трех температур T_1 , $T_2 = 0,6 T_{пл(AB)}$ и $T_3 = 0,8 T_{пл(AB)}$. 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 справочников [10], [11] путем построения их на одном графике.

8. Нанести на график 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.

3.3. Анализ синтеза соединения АВ из газообразных компонентов

Большинство процессов в технологии электронной техники протекает с участием газовой фазы при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, т. е. необходимо и достаточно остановиться на рассмотрении изменения свободной энергии Гиббса. В качестве примера рассмотрим анализ синтеза теллурида ртути.

Целью анализа является определение термодинамических условий, обеспечивающих протекание процесса выращивания монокристаллов (или эпитаксиальных слоев) соединения HgTe p -типа проводимости из газообразных компонентов: $\text{Hg}_{(\text{газ})} + 1/2\text{Te}_{2(\text{газ})} = \text{HgTe}_{(\text{тв})}$.

3.3.1. Справочные данные

Рассмотрение конкретного процесса необходимо начать с выбора справочных термодинамических величин, которые удобно привести в виде таблиц, в которые сведены основные параметры (табл. 3.1) и параметры фазовых переходов (табл. 3.2).

Таблица 3.1

Термодинамические параметры компонентов реакции и конечного соединения HgTe

Вещество (фаза)	ΔH_{f298}^0 , Дж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	C_P^0		$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/моль	$T_{\text{пл}}$, К
			a , Дж/(моль·К)	$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·К ²)		
$\text{HgTe}_{(\text{тв})}$	-32144,2	111,397	55,3	—	—	943
$\text{Hg}_{(\text{газ})}$	60830	174,9	20,79	—	—	—
$\text{Te}_{2(\text{газ})}$	168000	267,77	36,73	—	—	—
$\text{Hg}_{(\text{жид})}$	0	76,1	27,82	—	—	234,28
$\text{Te}_{(\text{тв})}$	0	49,71	23,8	6,280	6694,4	722
$\text{O}_{2(\text{газ})}$	0	205,03	29,36	—	—	—
HgO	-90370	73,22	45,73	—	—	—

Таблица 3.2

Термодинамические свойства фазовых переходов

Элемент	Вид перехода	$T_{ф.п.}, K$	$\Delta H_{ф.п.}, Дж/моль$	$\Delta S_{ф.п.}, \frac{Дж}{моль \cdot K}$
Hg	плавление	234,28	2295	9,8
Hg	кипение	629,73	59281,48	94,138
Te	плавление	722	17480	24,2
Te	кипение	1263	51030	40,4

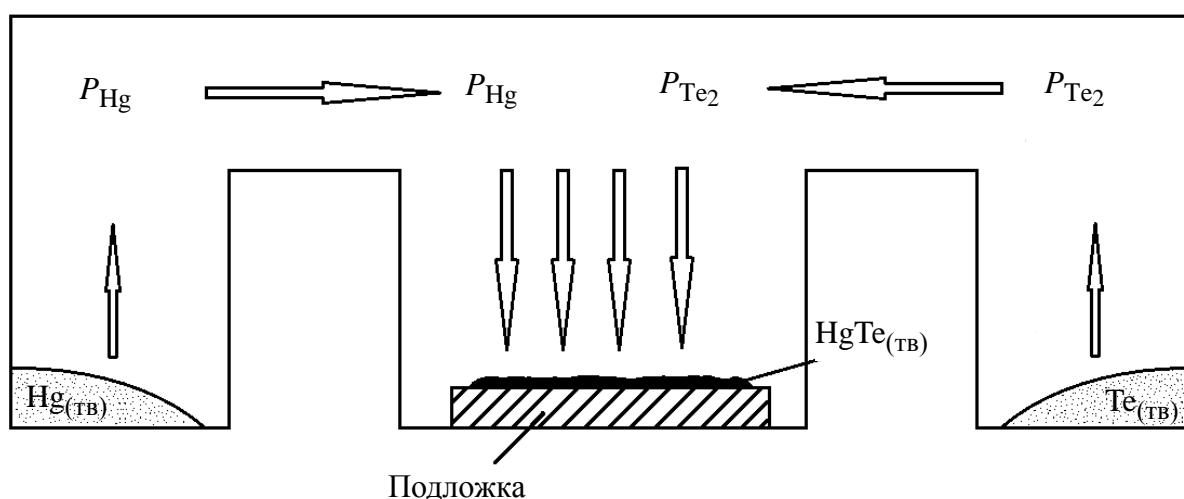


Рис. 3.1. Принципиальная схема реактора

Условная схема реактора для осуществления процесса приведена на рис. 3.1. Используется кварцевый реактор с тремя независимыми температурными зонами.

3.3.2. Анализ основного процесса

Считаем, что основной процесс проводится в условиях замкнутого или квазизамкнутого объема. Для определения парциальных давлений паров исходных компонентов (P_{Hg} и P_{Te_2}) удобно воспользоваться уравнением изотермы химической реакции, общий вид которого был приведен ранее (1.11):

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln(P_{Hg}^{-1} \cdot P_{Te_2}^{-0,5})_{\text{реал}},$$

где $\Delta G_T^0 = -RT \ln(K_P)$ – изменение свободной энергии Гиббса при стандартных условиях; K_P – константа равновесия основного процесса, имеющая для реакции синтеза $HgTe$ (типа (3.1)) вид: $K_P = (P_{Hg}^{-1} \cdot P_{Te_2}^{-0,5})_{\text{равн}}$, при которой в системе наступает равновесие, т. е. $\Delta G_T = 0$.

Необходимым условием для протекания самопроизвольного процесса в прямом направлении является условие $\Delta G_T < 0$, характеризующее уменьшение свободной энергии Гиббса системы. Таким образом, для обеспечения протекания процесса синтеза материала по уравнению химической реакции (3.1), необходимо задать такие условия, чтобы при постоянной температуре выполнялось неравенство:

$$\ln(K_P) > \ln(P_{\text{Hg}}^{-1} \cdot P_{\text{Te}_2}^{-0,5})_{\text{реал}}.$$

Константа равновесия определяется из уравнения изотермы химической реакции в стандартных условиях.

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

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_P^0 dT, \text{ где } C_P^0 = a + bT.$$

Функции состояния обладают свойством аддитивности, поэтому тепловой эффект реакции можно определить как сумму энтальпий образования конечных и исходных веществ по закону Гесса с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{fiT}^0.$$

Для приведенной реакции при температуре 298 К:

$$\Delta H_{298}^0 = -1 \cdot \Delta H_{f298(\text{Hg})}^0 - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{f298(\text{Te}_2)}^0 + 1 \cdot \Delta H_{f298(\text{HgTe})}^0.$$

Аналогично рассматривается изменение энтропии. Тогда для рассматриваемой реакции изменение свободной энергии для любой температуры T может быть выражено соотношением:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT - T \cdot (\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^0}{T} dT), \text{ где } \Delta C_P^0 = \sum_i \nu_i C_{Pi}^0.$$

Если при нагревании до температуры T в системе имеет место фазовый переход, то изменения энтальпии и энтропии вычисляются по выражениям:

$$\Delta H_T^0 = \begin{cases} \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT, \\ \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{ф.п}} \Delta C_P^0 dT + v_i \Delta H_{ф.п_i} + \int_{T_{ф.п}}^T \Delta C_P^{0'} dT, \end{cases}$$

$$\Delta S_T^0 = \begin{cases} \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^0}{T} dT, \\ \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{ф.п}} \frac{\Delta C_P^0}{T} dT + v_i \Delta S_{ф.п_i} + \int_{T_{ф.п}}^T \frac{\Delta C_P^{0'}}{T} dT, \end{cases}$$

где первое соотношение применяется в диапазоне температур от 298 К до температуры фазового перехода, а второе при температурах выше температуры фазового перехода; ΔC_P^0 и $\Delta C_P^{0'}$ – изменения теплоемкостей системы на участках до и после фазового перехода соответственно.

Для построения зависимости константы равновесия необходимо рассчитать стандартные энтальпию реакции ΔH_{298}^0 , энтропию реакции ΔS_{298}^0 , используя значения, приведенные в табл. 3.1, и изменение свободной энергии Гиббса процесса для стандартных условий: $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$. Дальнейшие термодинамические расчеты для основной реакции с достаточной степенью точности можно проводить при произвольной температуре, близкой к температуре плавления соединения АВ (так как энтальпия реакции слабо зависит от температуры, то температурная зависимость константы равновесия в координатах $\ln(K_P) = f(1/T)$ слабо отклоняется от прямой).

Учитывая необходимость построения P - T -диаграмм для выбора условий создания полупроводникового соединения с заданными свойствами, в расчет константы равновесия основного процесса должны быть включены дополнительные температуры (температуры плавления компонентов в источниках паров – см. рис. 3.1 и табл. 3.2). Результаты расчетов целесообразно привести в виде табл. 3.3 и рис. 3.2, представляющего собой графическую зависимость, построенную по результатам расчетов.

Температура размягчения кварца 1500 К, следовательно, его можно использовать как материал реактора.

Таблица 3.3

Значения рассчитанных термодинамических величин для процесса (3.1)

$T, \text{ К}$	$\Delta H_T^0, \text{ Дж}$	$\Delta S_T^0, \text{ Дж/К}$	$\Delta G_T^0, \text{ Дж}$	$\ln(K_{P1})$
298				
T_{HgTe}				
$T_{\text{плHgTe}}$				

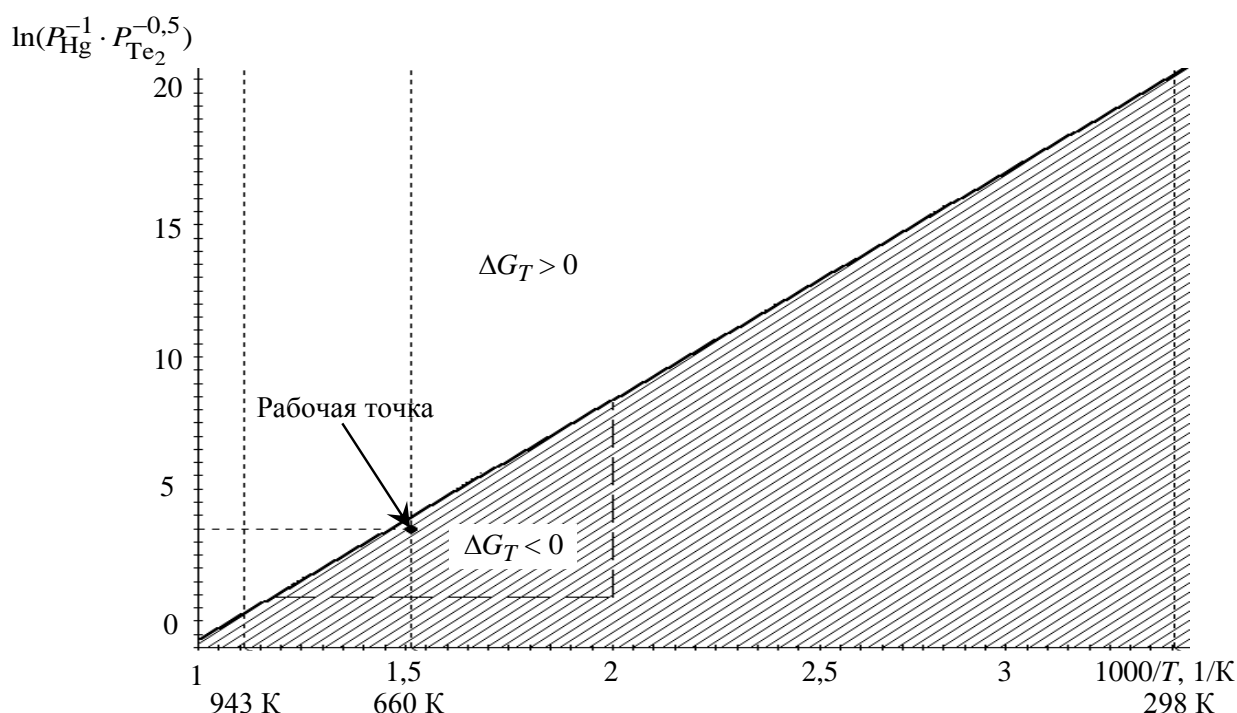


Рис. 3.2. Анализ возможности протекания процесса и выбор рабочей точки

Синтез соединения $\text{HgTe}_{\text{крист}}$ из исходных компонентов по реакции основного процесса возможен в диапазоне температур до $T_{\text{плHgTe}} = 943 \text{ К}$. Рабочую температуру необходимо выбрать от 500 до 1300 К (верхняя будет определяться температурой размягчения кварца, а нижняя рассматривается не ниже указанной, так как при меньшей температуре процесс будет неоправданно замедленным). Температура плавления соединения также должна быть учтена при выборе температуры синтеза. Желательно выбрать ее в пределах от $0,7 \cdot T_{\text{пл АВ}}$ до $0,9 \cdot T_{\text{пл АВ}}$, если это не противоречит указанным выше условиям.

Для выбора рабочей точки рассмотрим температуру синтеза соединения $T_{\text{HgTe}} = 0,7 \cdot T_{\text{пл HgTe}} = 660 \text{ К}$. Необходимым условием для возможности протекания самопроизвольного процесса в прямом направлении является условие

$\Delta G_T < 0$. Таким образом, определяющим для выбора протекания процесса (3.1) фактором является произведение реальных давлений паров компонентов Hg и Te₂ в степенях стехиометрических коэффициентов при $T_{\text{HgTe}} = 660$ К, при котором в системе может наблюдаться:

1) равновесие в системе ($\Delta G_T = 0$):

$$\ln(K_P) = \ln(P_{\text{Hg}}^{-1} \cdot P_{\text{Te}_2}^{-0,5})_{\text{реал}}.$$

При $T_{\text{HgTe}} = 660$ К условие равновесия выглядит следующим образом:

$$\ln(P_{\text{Hg}}^{-1} \cdot P_{\text{Te}_2}^{-0,5})_{\text{равн}} = 3,81.$$

2) протекание процесса в прямом направлении ($\Delta G_T < 0$):

$$\ln(K_P) > \ln(P_{\text{Hg}}^{-1} \cdot P_{\text{Te}_2}^{-0,5})_{\text{реал}}.$$

3) невозможность протекания процесса в прямом направлении ($\Delta G_T > 0$):

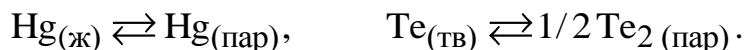
$$\ln(K_P) < \ln(P_{\text{Hg}}^{-1} \cdot P_{\text{Te}_2}^{-0,5})_{\text{реал}}.$$

В итоге для обеспечения протекания основного процесса в прямом направлении выбираем рабочую точку:

$$(T_{\text{AB}} = 660 \text{ К}; \ln(P_{\text{Hg}}^{-1} \cdot P_{\text{Te}_2}^{-0,5})_{\text{реал}} = 3,5).$$

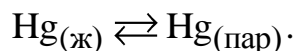
3.3.3. Анализ процессов сублимации и испарения исходных компонентов

Поддержание в системе в течение всего технологического процесса необходимых давлений паров P_{Hg} и P_{Te_2} возможно путем сублимации (или испарения) этих компонентов в независимых температурных зонах реактора. Чтобы определить температуры в зонах сублимации (испарения) компонентов Hg и Te₂, необходимо провести термодинамический анализ процессов сублимации (испарения):



Анализ процесса испарения Hg. Испарение Hg рассматривается при температуре от 298 К до температуры T , ограничивающейся температурой плавления соединения HgTe. На этом промежутке Hg не испытывает полиморфное превращение (не плавится), поэтому при расчете изменения свободной энергии Гиббса для любой температуры T достаточно использовать

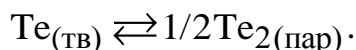
полученные выше формулы для случая системы, не испытывающей фазовый переход:



Запишем общий вид константы равновесия:

$$K_{P_2} = P_{\text{Hg}}^1.$$

Анализ процесса сублимации Те. Сублимация Те рассматривается при температуре от 298 К до температуры T , ограничивающейся температурой плавления соединения HgTe . На этом промежутке Те испытывает фазовый переход I рода (плавится), поэтому при расчете изменения свободной энергии Гиббса для любой температуры T необходимо использовать приведенные выше формулы для случая системы, претерпевающей фазовый переход. Считаем, что в паровой фазе Те преобладают двухатомные молекулы Te_2 :



Запишем общий вид константы равновесия для этой реакции:

$$K_{P_3} = P_{\text{Te}_2}^{1/2}.$$

Найдем стандартные термодинамические функции из справочных данных (табл. 3.1 и 3.2) и на основании закона Гесса и закона Кирхгофа рассчитаем энтальпию, энтропию, свободную энергию и константу равновесия реакций, используя соотношения (1.4), (1.7), (1.10), (1.12).

При этом $\Delta C_P^0 = \sum_i \nu_i \Delta C_{P_i}^0$ с учетом температурной зависимости теплоемкости.

Значения рассчитанных термодинамических величин для вспомогательных процессов сублимации (испарения) компонентов удобно привести в виде табл. 3.4 и 3.5. Расчеты целесообразно проводить при температурах, которые использовались для расчета основного процесса.

Таблица 3.4

$T, \text{ К}$	$\Delta H_T^0, \text{ Дж}$	$\Delta S_T^0, \text{ Дж/К}$	$\Delta G_T^0, \text{ Дж}$	$\ln (K_{P_2})$
298				
T_{HgTe}				
$T_{\text{плHgTe}}$				

Таблица 3.5

T, K	$\Delta H_T^0, Дж$	$\Delta S_T^0, Дж/К$	$\Delta G_T^0, Дж$	$\ln (K_{P_3})$
298				
T_{HgTe}				
$T_{плHgTe}$				

3.3.4. Построение P - T -диаграмм

Термодинамические расчеты равновесий трех приведенных процессов позволяют построить первое приближение P - T -диаграмм для соединения АВ в виде линий трехфазных равновесий в системе. Реальные диаграммы состояния отличаются от расчетных только в области температур, близкой к температуре плавления химического соединения.

В первом приближении процессы формирования различных типов дефектов в полупроводниковых химических соединениях можно считать напрямую зависящими от соотношения давлений (см. гл. 2). При этом для расчета линии стехиометрии воспользуемся соотношением

$$(P_{Hg})_{стех} = 2 \cdot (P_{Te_2})_{стех}.$$

Расчет стехиометрических давлений и давлений на границах области гомогенности может быть выполнен путем решения систем уравнений при каждой из анализируемых температур.

Построение линии стехиометрии осуществляется по результатам решения системы уравнений:

$$\begin{cases} P_{Астех} = 2P_{В_2стех}, \\ \ln K_{P_1} = \ln \frac{1}{P_A P_{B_2}^{0,5}}. \end{cases}$$

Для построения границы области гомогенности (ГОГ) со стороны компонента А следует решить систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln K_{P_2} = \ln (P_A)_{ГОГ_A}, \\ \ln K_{P_1} = \ln \frac{1}{(P_A)_{ГОГ_A} (P_{B_2}^{0,5})_{ГОГ_A}}. \end{cases}$$

Аналогично строится ГОГ со стороны компонента В:

$$\begin{cases} \ln K_{P_3} = \ln \left(P_{B_2}^{0,5} \right)_{\text{ГОГ}_B}, \\ \ln K_{P_1} = \ln \frac{1}{(P_A)_{\text{ГОГ}_B} \left(P_{B_2}^{0,5} \right)_{\text{ГОГ}_B}}. \end{cases}$$

Результатами решения этих трех систем уравнений являются значения давлений компонентов А и В на границах области гомогенности и на линии стехиометрии. Результаты расчетов рекомендуется приводить в виде значений десятичных логарифмов давлений для тех же температур, что и для основного процесса (табл. 3.6).

Таблица 3.6

T, K	$\lg(P_A)_{\text{ГОГ}_A}$	$\lg(P_A)_{\text{ГОГ}_B}$	$\lg(P_{B_2})_{\text{ГОГ}_A}$	$\lg(P_{B_2})_{\text{ГОГ}_B}$	$\lg(P_A)_{\text{стех}}$	$\lg(P_{B_2})_{\text{стех}}$
298						
T_{HgTe}						
$T_{\text{плHgTe}}$						

При анализе с помощью P - T -диаграмм получаемого типа электропроводности материала предполагаем, что линия термодинамического p - n -перехода отвечает условию $p = n$, т. е. показывает температурную зависимость давления пара P_{Hg} над соединением HgTe стехиометрического состава.

На рис. 3.3 и 3.4 в качестве примера приведены рассчитанные таким образом P - T -диаграммы теллурида ртути.

Нижняя область диаграммы ограничивается кривой давления насыщенного пара над чистым компонентом Те или фазой, находящейся в равновесии с нестехиометрическим HgTe со стороны избытка Те, верхняя – над чистым Hg или фазой, находящейся в равновесии с нестехиометрическим HgTe со стороны избытка Hg.

Область p -типа электропроводности на диаграмме отсутствует, так как линия стехиометрического состава находится ниже области гомогенности. Область n -типа электропроводности при конкретной температуре соответствует давлениям паров ртути выше стехиометрических, и давлениям паров теллура ниже стехиометрических.

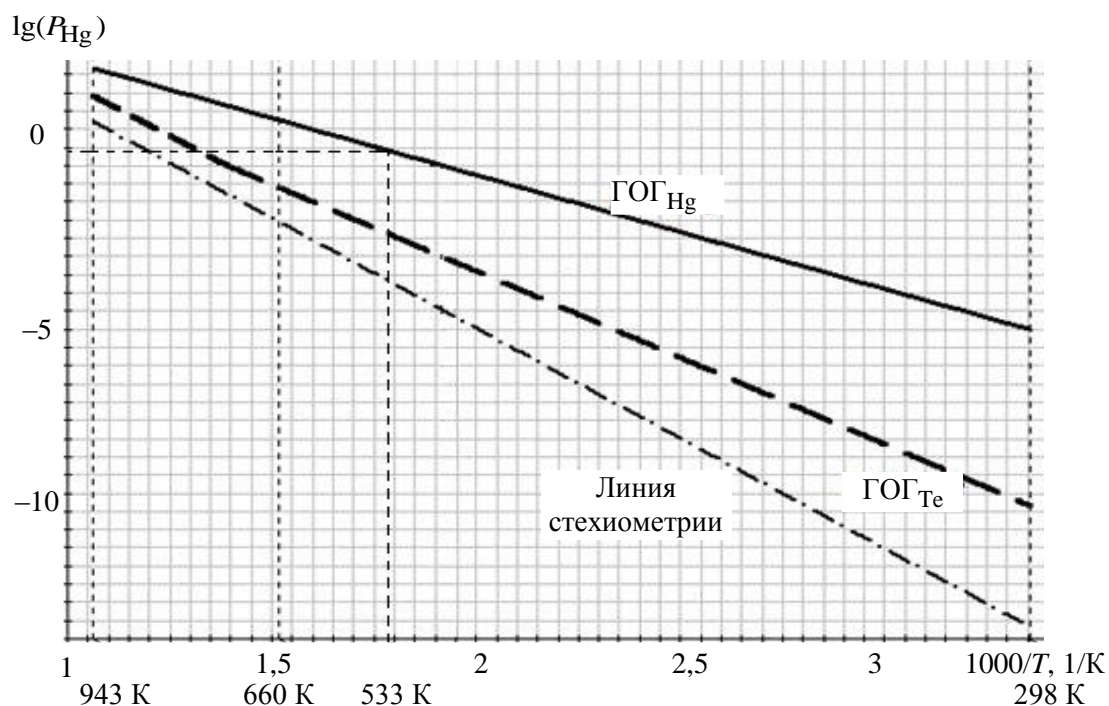


Рис. 3.3. P - T -диаграмма теллурида ртути в координатах $\lg(P_A) - 1000/T$

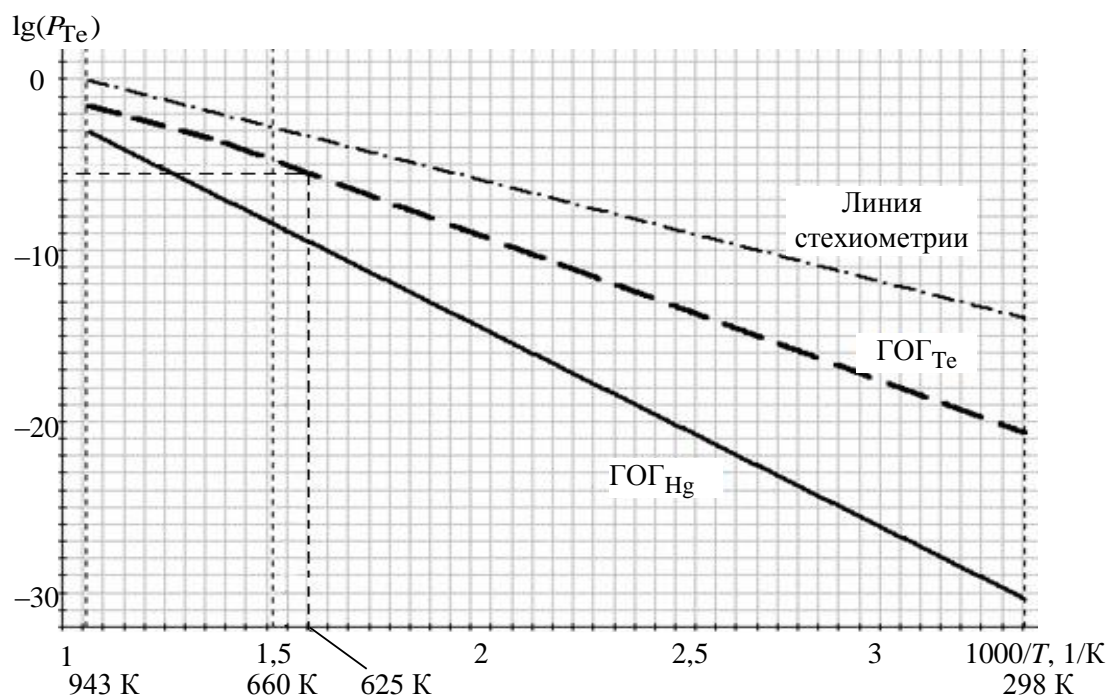


Рис. 3.4. P - T -диаграмма теллурида ртути в координатах $\lg(P_{B_2}) - 1000/T$

Оценка диапазона изменения отношения давлений в пределах области гомогенности фазы АВ при температуре основного процесса T_{AB} позволяет правильно выбрать соотношение давлений компонентов для создания определенных электрофизических свойств формируемого материала. Например, для HgTe при температуре 660 К:

$$2 = \left(\frac{P_{\text{Hg}}}{P_{\text{Te}_2}} \right)_{\text{стех}} < \left(\frac{P_{\text{Hg}}}{P_{\text{Te}_2}} \right)_{\text{ГОГ}_{\text{Te}}} = 10^{3,117} < \left(\frac{P_{\text{Hg}}}{P_{\text{Te}_2}} \right)_{\text{ГОГ}_{\text{Hg}}} = 10^{8,694}.$$

Теллурид ртути в широком диапазоне отношений давлений обладает только n -типом проводимости, что и подтверждают полученные зависимости. Это объясняется внедрением атомов Hg в междоузлия или вакансиями в подрешетке Te, которые характеризуют область донорного дефекта (избыток Hg или недостаток Te).

Область донорного дефекта определяет диапазон изменения отношения давлений в пределах области гомогенности соединения HgTe при температуре $T_{\text{HgTe}} = 660 \text{ K}$:

$$10^{3,117} = \left(\frac{P_{\text{Hg}}}{P_{\text{Te}_2}} \right)_{\text{ГОГ}_{\text{Te}}} < \left(\frac{P_{\text{Hg}}}{P_{\text{Te}_2}} \right)_{\text{раб}} < \left(\frac{P_{\text{Hg}}}{P_{\text{Te}_2}} \right)_{\text{ГОГ}_{\text{Hg}}} = 10^{8,694}.$$

В пределах этого диапазона необходимо выбрать конкретное соотношение давлений – m .

3.3.5. Определение термодинамических условий проведения процесса

В общем случае имеем систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln \frac{1}{P_A P_{B_2}^{0,5}} = q, \\ \lg \frac{P_A}{P_{B_2}} = m, \end{cases}$$

где q – значение рабочей точки при T_{AB} , обеспечивающее протекание процесса (3.1) в прямом направлении; m – число, принадлежащее диапазону изменения $\lg \frac{P_A}{P_{B_2}}$.

После логарифмирования получаем систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} \ln P_A + \frac{1}{2} \ln P_{B_2} = -q, \\ \lg P_A - \lg P_{B_2} = m, \end{cases}$$

решением которой является:

$$\begin{cases} \ln P_{B_2} = n1, \\ \ln P_A = n2. \end{cases}$$

По найденным парциальным давлениям паров А и В найдем температуры дополнительных источников, используя расчеты, проведенные ранее для процессов сублимации (испарения) компонентов.

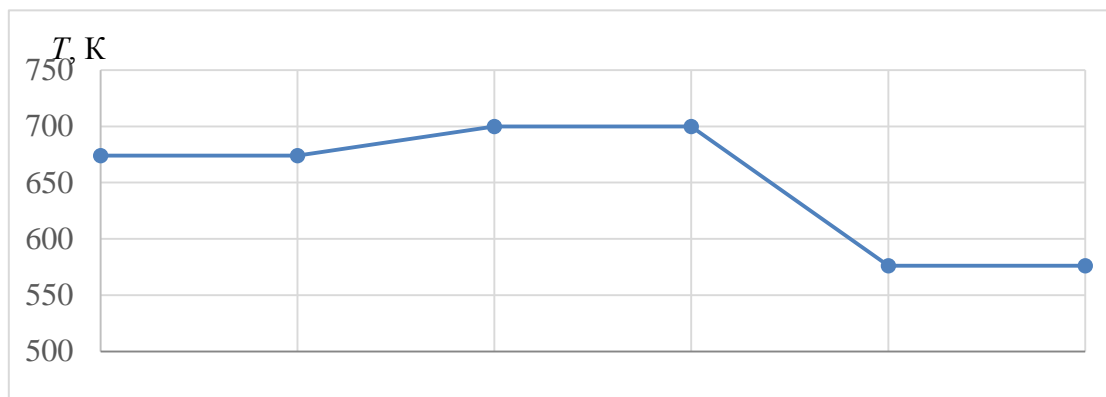
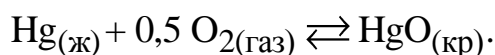


Рис. 3.5. Распределение температур в реакторе

Для того, чтобы обеспечить синтез соединения, необходимо поддерживать температуры областей реактора постоянными. Распределение температур в реакторе, схема которого приведена на рис. 3.1, показано на рис. 3.5.

3.3.6. Оценка возможности окисления компонента А

В атмосфере реактора неизбежно будет присутствовать кислород, который окислит вещества, участвующие в реакции. Рассмотрим окисление ртути. Поскольку процесс окисления нежелателен, задача анализа состоит в поиске условий, при которых процесс окисления становится термодинамически невыгоден, т. е. изменение свободной энергии Гиббса положительно. Процесс окисления ртути соответствует химической реакции:



Рассчитываем термодинамические функции по уже известной методике, используя соотношения (1.4), (1.7), (1.10), (1.12). Например:

$$\Delta H_{298}^0 = -1 \cdot \Delta H_{f298, \text{Hg}(\text{ж})}^0 - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{f298, \text{O}_2(\text{газ})}^0 + 1 \cdot \Delta H_{f298, \text{HgO}(\text{кр})}^0.$$

Также получаем зависимость константы равновесия от температуры T :

$$\ln K_{P_4} = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}.$$

Реакция окисления будет происходить при $\Delta G_T^0 < 0$, т. е.

$$\ln \left(\frac{1}{P_{O_2}^{0,5}} \right)_{\text{реал}} < \ln \left(\frac{1}{P_{O_2}^{0,5}} \right)_{\text{равн}} .$$

Учтем, что при максимальной откачке давление кислорода в реакторе $P_{O_2} = 0,21 \cdot 10^{-10}$ атм, при атмосферных условиях давление кислорода в реакторе составляет 0,21 атм.

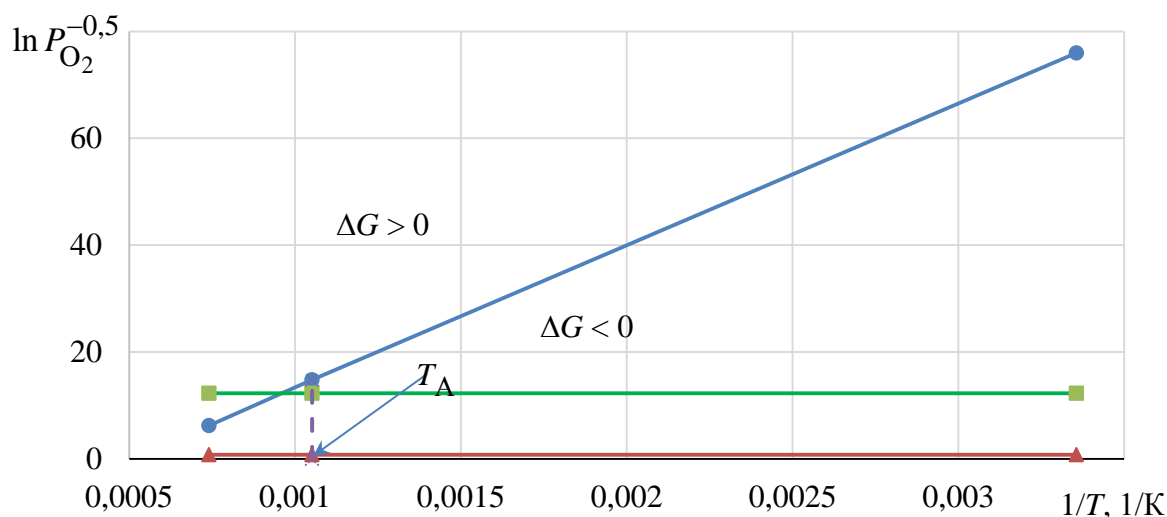


Рис. 3.6. Анализ условий окисления компонента А в реакторе

На рис. 3.6 показаны уровни парциального давления кислорода в стандартных условиях и в условиях предельной откачки 10^{-10} атм. Как видно, в рабочем температурном диапазоне давление кислорода в системе будет заведомо превышать уровень, ниже которого реакция термодинамически невыгодна, т. е. окисления жидкой ртути избежать не удастся. В то же время для снижения негативного влияния кислорода необходимо провести откачку атмосферы в реакторе до минимального давления.

4. 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 усло-

вия 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], [12]:

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

Каждая фаза (или ее части) отделена от других поверхностью раздела.

4.1. Общие условия фазового равновесия в гетерогенных системах

Общим критерием термодинамического равновесия является абсолютный минимум энергии Гиббса, для которого $dG = 0$ и $d^2G > 0$. Приравнявая полный дифференциал энергии Гиббса (1.15) нулю при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, 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:

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}, \quad (4.1)$$

означающее, что при равновесии в системе химический потенциал компонента во всех фазах одинаков.

Самопроизвольный фазовый переход компонента А 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 (4.1) справедливо и для многокомпонентных гетерогенных систем при условии $T = \text{const}$, $P = \text{const}$. Таким образом, общие условия фазового равновесия в k -компонентной r -фазной системе можно записать в виде [1], [13]:

$$T(1) = T(2) = \dots = T(r); \quad (4.2)$$

$$P(1) = P(2) = \dots = P(r); \quad (4.3)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(r)}. \quad (4.4)$$

Условие термического равновесия (4.2) означает отсутствие передачи тепла между отдельными фазами, условие механического равновесия (4.3) соответствует отсутствию движущих сил для совершения механической работы. Условие химического равновесия (4.4) отвечает равновесному распределению каждого i -го компонента между различными сосуществующими фазами. Условия (4.2)–(4.4) 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 (4.2)–(4.4) 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, сохраняя исходное равновесие фаз, называется вариантностью системы, или числом термодинамических степеней свободы. Число степеней свободы C можно определить по правилу фаз Гиббса:

$$C = k - r + N, \quad (4.5)$$

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 (4.5) 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).

4.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Примерами однокомпонентной системы ($k = 1$) могут служить как простые вещества, так и химические соединения, состав которых сохраняется в разных фазах. В однокомпонентной системе возможны 3 типа двухфазных равновесий (если компонент в твердом состоянии имеет только одну модификацию) и одно трехфазное:

- 1) $A_{(ТВ)} \rightarrow A_{(ж)}$ – (плавление–кристаллизация);
- 2) $A_{(ТВ)} \rightarrow A_{(пар)}$ – (сублимация–конденсация);
- 3) $A_{(ж)} \rightarrow A_{(пар)}$ – (испарение–конденсация);
- 4) $A_{(ТВ)} \rightarrow A_{(ж)} \rightarrow A_{(пар)}$ – (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 (4.4) для $k = 1$ имеет вид:

$$G_m^{(1)} = G_m^{(2)}, \text{ или } \Delta G_{ф.п} = 0,$$

где $\Delta G_{ф.п}$ – 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. 4.1, а: обозначены сплошными линиями энергии, относящиеся к стабильным фазам, штриховыми – к метастабильным фазам, штрих-пунктирными – касательные к G -кривым в точке фазового перехода), энтропии (рис. 4.1, б) и энтальпии (рис. 4.1, в) в интервале температур, где имеет место фазовый переход I рода. Поскольку $\Delta G_{ф.п} = \Delta H_{ф.п} - T\Delta S_{ф.п}$, $\Delta G_{ф.п} = 0$ и $\Delta S_{ф.п} \neq 0$, то $\Delta H_{ф.п} \neq 0$, т. е. фазовые пе-

реходы I рода, происходящие при изменении температуры, сопровождаются выделением ($\Delta H_{\text{ф.п}} < 0$) или поглощением ($\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$) теплоты.

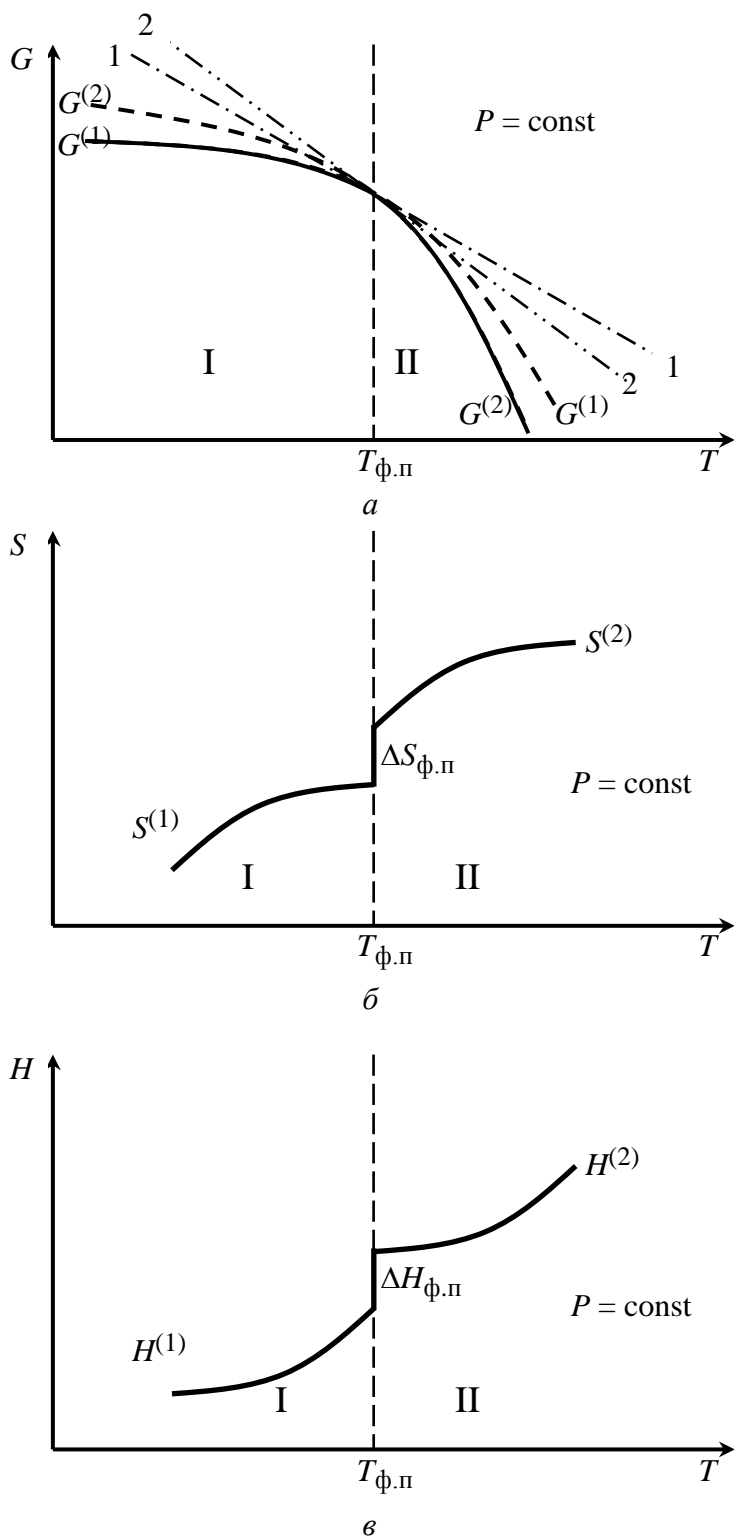


Рис. 4.1. Зависимости от температуры: *a* – энергии Гиббса; *б* – энтропии; *в* – энтальпии при $P = \text{const}$ для однокомпонентной системы с учетом фазового перехода I рода при $T = T_{\text{ф.п}}$

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. 4.1 *а, б* видно, что при низких температурах ($T < T_{ф.п}$) 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. 4.1, *а* в точке фазового перехода характеризуют энтропии соответствующих фаз. Из соотношения тангенсов следует, что при более высоких температурах всегда устойчива фаза с большей энтропией.

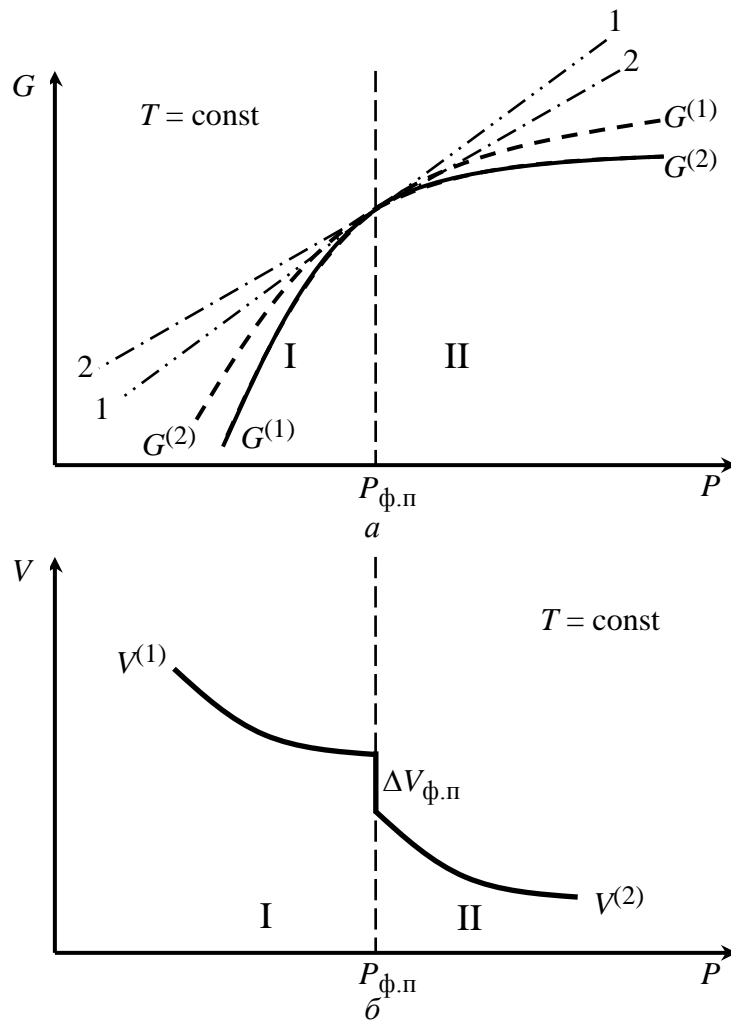


Рис. 4.2. Зависимости: *а* – энергии Гиббса, *б* – объема от давления при $T = \text{const}$ для однокомпонентной системы с учетом фазового перехода I рода при $P = P_{ф.п}$

Зависимости молярных энергий Гиббса и объема фазы от давления, включая давление фазового перехода, приведены на рис. 4.2, *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. 4.2, *б*, при более высоких давлениях устойчива фаза с меньшим молярным объемом, т. е. с более высокой плотностью.

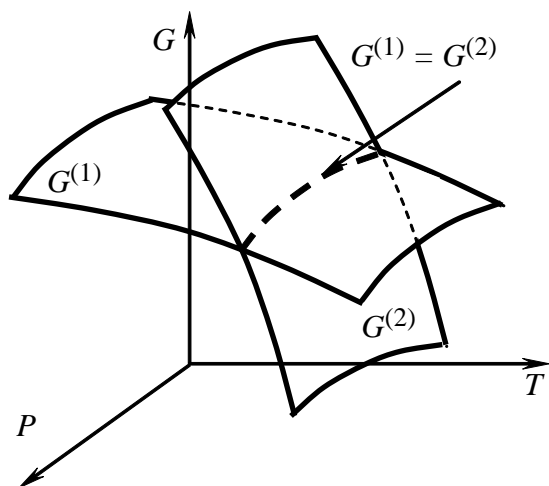


Рис. 4.3. Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления для двух фаз однокомпонентной системы

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

На трехмерном изображении зависимости энергии Гиббса $G = f(T, P)$ для фаз (1) и (2) представляются двумя поверхностями (рис. 4.3). 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. 4.4, *а* схематически изображена P - T -диаграмма для частного случая, когда компонент в твердом состоянии имеет только одну модификацию.

На рис. 4.4, *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», «жидкая фаза–пар» и «твердая фаза–жидкая фаза» соответственно, и делят диаграмму на 3 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, соответ-

ствуется 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 зависимости температуры плавления фазы от давления.

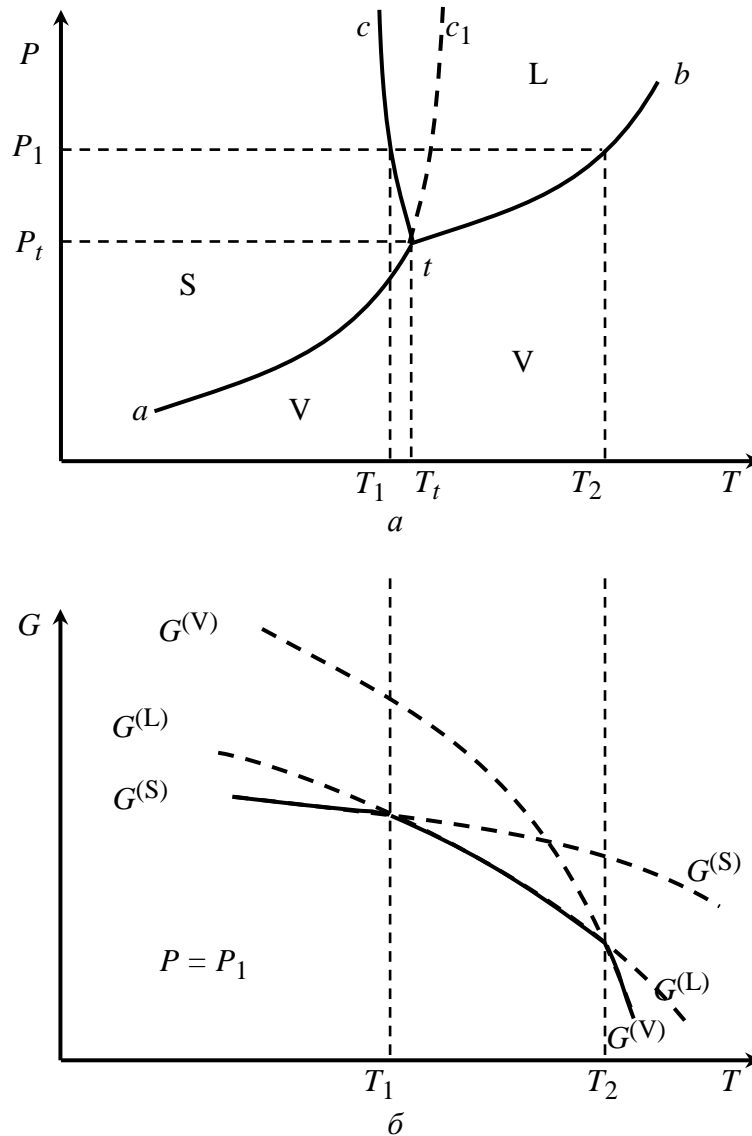


Рис. 4.4. Диаграмма состояния для однокомпонентной системы без полиморфного превращения (а) и зависимость энергии Гиббса от температуры при $P = P_1$ (б).

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 (1.14), получаем $V^{(1)}dP - S^{(1)}dT = V^{(2)}dP - S^{(2)}dT$.

Отсюда

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

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

$$dT/dP = \Delta V_{\text{ф.п}} T_{\text{ф.п}} / \Delta H_{\text{ф.п}}. \quad (4.6)$$

Для фазового перехода типа «плавление–кристаллизация» из уравнения (4.6) 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 для многих веществ, отличающихся в твердом состоянии преимущественно ковалентным характером связи (кривая ct на рис. 4.4, a). Случаю $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ соответствует кривая c_1t на рис. 4.4, a . 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 $T_{\text{пл}} = 1210 \text{ К}$, $\Delta V_{\text{пл}} = V_{(\text{ж})} - V_{(\text{тв})} = 13,03 - 13,63 = -0,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 33,88 \text{ кДж/моль}$, получаем $dT/dP = -0,02 \text{ К/атм}$.

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 4 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 (4.6) привести к виду:

$$d(\ln P)/dT = \Delta H_{\text{ф.п}}/RT^2, \quad (4.7)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{субл}}$ – для процессов сублимации, а $\Delta H_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{исп}}$ – для процессов испарения. Интегрируя уравнение (4.7) в предположении, что $\Delta H_{\text{ф.п}}$ слабо зависит от температуры, получаем:

$$\ln P = -\Delta H_{\text{ф.п}}/RT + C, \quad (4.8)$$

где C – постоянная интегрирования.

Уравнение (4.8), описывающее температурную зависимость равновесного давления пара над твердой (рис. 4.4, a , линия at) или жидкой (рис. 4.4, a ,

линия bt) фазами, может быть получено другим путем [1], если записать процесс сублимации (испарения) в виде химической реакции $A_{(тв)} \rightarrow A_{(пар)}$, 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 (4.8) как $C = \Delta S_T^0/R$.

На рис. 4.5 зависимость (4.8) изображена в координатах $\ln P = f(1/T)$ в температурном интервале, включающем в себя $T_{пл}$ фазы. Как видно из (4.8), тангенс угла наклона линейной зависимости $\ln P = f(1/T)$ равен $-\Delta H_{ф.п}/R$. Поскольку всегда $\Delta H_{субл} > \Delta H_{исп}$, то $\text{tg } \alpha > \text{tg } \beta$ 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.

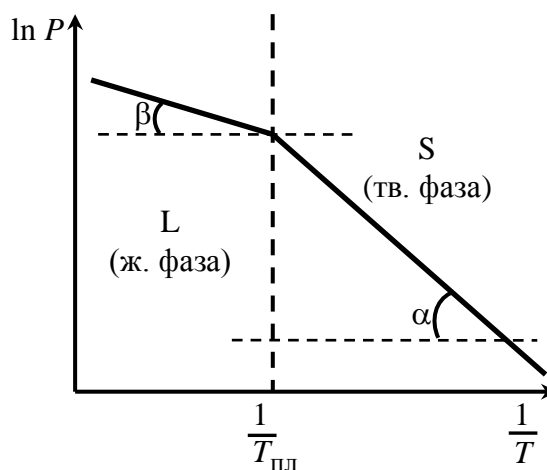


Рис. 4.5. Зависимость равновесного давления пара от температуры над твердой и жидкой фазами в однокомпонентной системе

4.3. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах

Диаграммы состояния многокомпонентных систем являются теоретической базой для разработки управляемой технологии получения полупроводниковых и других материалов с заданными свойствами.

Построение и анализ диаграмм состояния в сочетании с данными о строении фаз и сведениями о кинетике гетерогенных процессов позволяют найти связь между условиями синтеза, составом и свойствами получаемых материалов и структур. Предварительные термодинамические расчеты позволяют корректно выбрать методы сложных технологических процессов и оптимизировать условия их протекания.

Фазовые равновесия в многокомпонентных системах традиционно описываются либо графически с помощью диаграмм состояния, либо аналитическими методами термодинамики растворов. Экспериментальное построение диаграмм состояния позволяет получить наиболее точную и полную информацию о свойствах систем, но является сложным и трудоемким физико-химическим исследованием, требующим значительных материальных затрат и времени. По мере увеличения числа компонентов изучаемых систем эти затраты многократно возрастают. Синтезом теоретического и экспериментального направлений явилось создание различных термодинамических моделей, позволяющих описывать свойства реальных систем. Однако применение таких моделей связано с проведением большого объема вычислений и наличием достаточного числа экспериментальных данных.

Широкое внедрение компьютерных технологий кардинально изменило положение в области термодинамики многокомпонентных систем. Достоинство расчета фазовых диаграмм заключается в возможности использования ограниченного объема термодинамических данных для определения составов равновесных и метастабильных фаз. При этом резко сокращаются время и затраты на исследование. В основе расчета лежат аналитические уравнения с использованием различных модельных представлений. Сравнение теоретической диаграммы состояния с экспериментально исследованной позволяет сделать вывод о реализации выбранной модели раствора в исследуемой системе.

Общая теория растворов пока не разработана, поэтому основной базой для расчета диаграмм состояния являются различные модели межатомных взаимодействий. В рамках любой модели растворов стремятся описывать свойства растворов на основе свойств образующих их компонентов.

Исторически термодинамика растворов развивалась в двух направлениях:

- 1) теория избыточных термодинамических функций, развиваемая в работах школы Гильдебрандта;
- 2) теория активности по Льюису.

Оба направления описывают одну и ту же систему и прямо связаны между собой.

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.

Понятие «атомные доли» применяют для компонентов раствора, которые являются простыми веществами А и В. Если в качестве компонентов раствора выбирают химические соединения (например, АВ и CD), то понятие «атомная доля» заменяется на понятие «молярная доля», и к ней применимы все приведенные далее термодинамические соотношения.

В этом случае T - x -проекция диаграммы состояния называется квазибинарным разрезом многокомпонентной диаграммы состояния и строится в координатах T - x , где по оси x откладывают молярные доли компонентов АВ и CD. В настоящем издании для простоты будем использовать атомные доли.

Следует отметить, что иногда по оси абсцисс на диаграммах состояния откладывают состав в массовых процентах. Для физической химии более важны атомные или молярные доли (или проценты), так как они позволяют отразить реальное соотношение компонентов в химической формуле соединения или в составе раствора. Именно поэтому все физико-химические уравнения и формулы используют состав в атомных или молярных долях. Массовые проценты имеют скорее технический смысл. Для термодинамических расчетов массовые доли следует пересчитать в атомные.

Приняты следующие обозначения: G_m , S_m , V_m , H_m – свободная энергия Гиббса, энтропия, объем и энтальпия одного моля фазы. Для одного моля фазы справедливо фундаментальное уравнение состояния

$$dG_m \leq -S_m dT + V_m dP + \sum_i \mu_i dx_i, \quad (4.9)$$

где P , T , x – интенсивные параметры состояния системы. Знак « \leq » определяет равновесие в системе, знак « $<$ » характеризует возможность протекания самопроизвольного процесса.

Следует отметить, что аналогичные фундаментальные уравнения можно записать для всех характеристических функций. Гиббс назвал их фундаментальными, чтобы подчеркнуть, что их знание дает исчерпывающую характеристику системы. Фундаментальные уравнения состояния выражают связь

между характеристическими функциями и их собственными переменными. Эти уравнения эквивалентны друг другу, поэтому для полного описания термодинамических свойств системы сложного состава необходимо и достаточно одного фундаментального уравнения. При анализе образования растворов пользуются фундаментальным уравнением для функции Гиббса, так как процессы, связанные с изменением состава системы, чаще всего изучают при постоянных температуре и давлении.

При образовании раствора рассматривают не термодинамические свойства чистых веществ, а свойства отдельных компонентов в растворе. Чтобы оценить вклад того или иного компонента в общие свойства раствора, вводят термодинамические характеристики, называемые парциальными молярными величинами.

Парциальная молярная величина i -го компонента – это частная производная соответствующего экстенсивного свойства раствора по числу молей этого компонента при условии постоянства T , P и числа молей других компонентов раствора.

Парциальный молярный объем определяется как $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$;

парциальная молярная энергия Гиббса

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = \mu_i . \quad (4.10)$$

Парциальную молярную энергию Гиббса также называют химическим потенциалом компонента μ_i . Химический потенциал имеет особое значение, так как является критерием фазового равновесия в системе. Химический потенциал – это фактор интенсивности химической энергии; изменение его значения определяет направление протекания химических и фазовых процессов. В состоянии равновесия химические потенциалы каждого из веществ, входящих в систему, должны быть одинаковы во всех фазах.

В фундаментальном уравнении состояния (4.9) изменение свободной энергии Гиббса – это та энергия, которая может быть переведена в полезную работу, совершаемую системой. При этом в отсутствие внешних электрических и магнитных полей данная работа определяется механической работой (слагаемое VdP характеризует механическую работу по расширению идеального газа) и работой при изменении температуры (слагаемое $S_m dT$), а слага-

емое $\sum_i \mu_i dx_i$ определяет долю химической энергии, которая идет на совершение полезной работы. Это слагаемое учитывает обмен веществом между системой и окружающей средой.

Таким образом, при изобарно-изотермическом процессе вся полезная работа совершается только за счет химической реакции. Химическая реакция – это, по сути, изменение числа молей компонентов исходных и конечных веществ. Поэтому химический потенциал компонента – это мера изменения свободной энергии всей системы при добавлении в нее только этого компонента и постоянстве всех остальных параметров состояния, что наглядно отражает формула (4.10).

Знание парциальных величин позволяет определить интегральные характеристики раствора. При постоянных температуре и давлении из (1.15) следует:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B. \quad (4.11)$$

Поскольку химический потенциал является интенсивным параметром, т. е. не зависит от числа частиц, то математически он является однородной функцией нулевого порядка.

Тогда по теореме Эйлера после интегрирования получим:

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B. \quad (4.12)$$

Если изменять и количество, и концентрацию раствора, то дифференциал свободной энергии Гиббса (4.12) равен:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B. \quad (4.13)$$

Сравнивая (4.11) и (4.13), получим:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0. \quad (4.14)$$

После деления равенства (4.14) на общее число молей $n_A + n_B$ получим аналогичное уравнение для мольных долей:

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0. \quad (4.15)$$

Уравнения (4.14), (4.15) называются уравнениями Гиббса–Дюгема. Эти уравнения имеют очень важное значение для термодинамики растворов, так как позволяют найти характеристики для одного из компонентов и интегральные характеристики раствора по известным значениям для другого компонента. Эти уравнения прямо показывают, что в растворе все термодинамические свойства системы взаимно связаны друг с другом.

В зависимости от характера взаимодействия компонентов в системе может образоваться либо гетерогенная (механическая) смесь компонентов, либо твердый (или жидкий) раствор, либо химическое соединение. Реализуется 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 4.2), 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 $x_1 \equiv 1 - x$.

4.3.1. 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

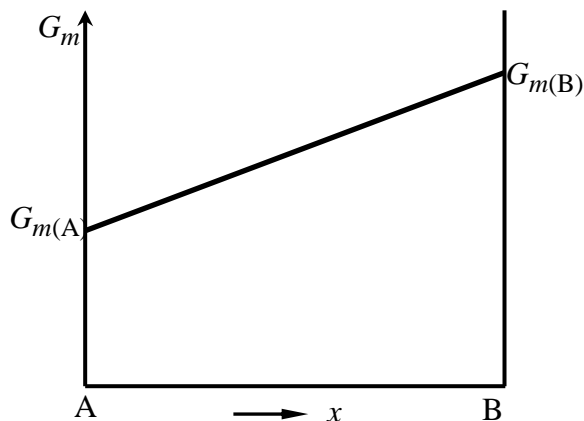


Рис. 4.6. Зависимость энергии Гиббса от состава для гетерогенной (механической) смеси компонентов А и В при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$

компонентов химический потенциал равен свободной энергии одного моля вещества $\mu_i = G_{i,m}$, поэтому уравнение для свободной энергии при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ 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. 4.6. Для гетерогенной смеси линейный характер зависимости от состава имеют также и другие экстенсивные функции (E , H , S , V , F), например, молярный объем определяется как $V_m = \sum V_{i,m} x_i$.

4.3.2. 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 англ. «mixed». Функции смешения соответствуют разности между функцией раствора и аналогичной функцией механической смеси компонентов. Например, свободная энергия смешения $G^M = G_{(p-p)} - G_{(мех)}$. Процесс образования раствора $A_{1-x}B_x$ между компонентами A и B наглядно можно представить в виде уравнения:

$$(1 - x)A + xB = A_{1-x}B_x.$$

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

$$G^M(x) < 0. \quad (4.16)$$

Если это условие выполняется во всем диапазоне составов от $x = 0$ до $x = 1$, то наблюдается неограниченная растворимость компонентов друг в друге. В случае ограниченной растворимости компонентов условие (4.16) выполняется только в некоторой области составов. Энергия Гиббса раствора связана с энтальпией и энтропией известным соотношением:

$$G_{(p-p)}(x) = H_{(p-p)}(x) - TS_{(p-p)}(x). \quad (4.17)$$

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:

$$G^M(x) = H^M(x) - TS^M(x). \quad (4.18)$$

4.3.3. 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 $S^M = S_{\text{конф}}$.

Конфигурационная энтропия рассчитывается статистически по формуле Больцмана. Больцман впервые показал связь между энтропией системы, находящейся в данном состоянии, и вероятностью реализации данного состояния (термодинамической вероятностью W). Он предположил, что энергия

системы не зависит от характера распределения частиц и соответствует числу способов размещения атомов А и В при их статистически равномерном распределении в решетке. Пусть в одном моле раствора N_A и N_B – число атомов компонентов А и В, тогда максимальная вероятность W того или иного распределения атомов А и В в соответствии с теорией сочетаний равна:

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!},$$

а конфигурационная энтропия

$$\begin{aligned} S_{\text{конф}} &= k \ln W = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = k [\ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B!] = \\ &= k [(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A - N_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B] = \\ &= -k(N_A + N_B) \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + \frac{N_B}{N_A + N_B} \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) = \\ &= kN_0 (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \end{aligned} \quad (4.19)$$

где N_0 – число Авогадро; R – универсальная газовая постоянная.

В случае многокомпонентных систем для раствора, состоящего из i компонентов, уравнение (4.19) записывается в виде

$$S_{\text{конф}} = -R \sum_i x_i \ln x_i.$$

Для раствора, состоящего из двух компонентов А и В, $x_A + x_B = 1$, тогда

$$S_{\text{конф}} = -R [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)],$$

т. е. получим симметричную кривую относительно $x = 0,5$:

$$S_{\text{конф}}(x = 0,5) = -R \ln \frac{1}{2} = R \ln 2.$$

Анализ уравнений для конфигурационной энтропии показывает, что наклон кривой в функции от состава $S = f(x)$ очень крутой на краях диа-

граммы, $\left| \frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial x} \right|_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x \rightarrow 1}} \rightarrow \infty$, т. е. в случае бесконечно разбавленных растворов

($x \rightarrow 0$, $x \rightarrow 1$) кривая $S = f(x)$ касается оси ординат. При малых концентрациях одного из компонентов наблюдается резкое уменьшение изобарно-

изотермического потенциала раствора ($|\Delta H| < |T\Delta S|$, поэтому величина $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ при $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$), свидетельствующее о том, что в этом случае процесс всегда должен идти в сторону растворения незначительного количества второго компонента.

Итак, растворение малого количества примеси в чистом веществе термодинамически выгодно, а процесс очистки, наоборот, затруднен. Отсюда вытекает известный тезис «природа боится чистоты». Чтобы обойти термодинамический запрет на процедуру очистки вещества от следов примеси, в материаловедении используют специальные технологические приемы, основанные на различной растворимости примеси в сосуществующих фазах, например твердой и жидкой, жидкой и газообразной, и перегоняют примесь в сосуществующую фазу. Делается это в соответствии с диаграммами состояния через введение понятия «коэффициент распределения». Это понятие будет введено далее в настоящем пособии.

Конфигурационную составляющую энтропии можно рассчитать с помощью уравнения Л. Больцмана [1], [14]: $S_{\text{конф}} = k \ln w_T$, где w_T – термодинамическая 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 $n_2 = n - n_1$ молей 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:

$$S_{\text{конф}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (4.20)$$

Уравнение для расчета конфигурационной энтропии многокомпонентного раствора можно записать в виде

$$S_{\text{конф}} = S^M = -R \sum (x_i \ln x_i). \quad (4.21)$$

Анализ (4.20) 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 (4.17) и (4.18), всегда будет отрицательным. Следовательно, если оценивать только энтропию, то образование раствора всегда будет являться термодинамически выгодным, так как приводит к снижению свободной энергии системы.

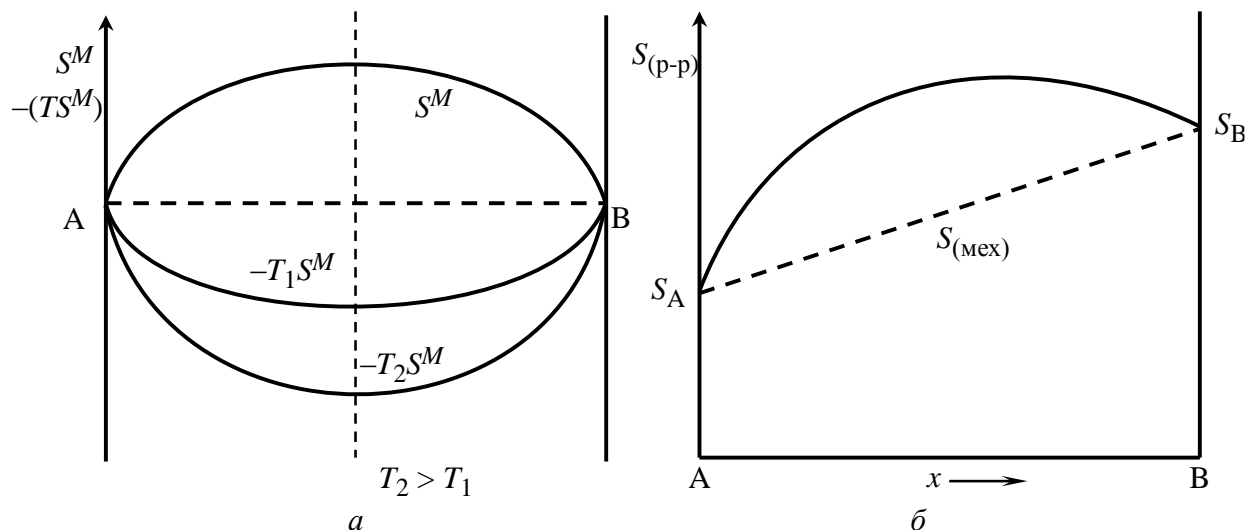


Рис. 4.7. Концентрационные зависимости: *а* – энтропии смешения (конфигурационной) и энтропийного фактора ($-TS^M$) при условии $T_2 > T_1$; *б* – энтропии раствора (сплошная линия) и энтропии механической смеси (штриховая линия)

На рис. 4.7, *а* построены концентрационные зависимости для энтропии смешения (конфигурационной) $S^M = f(x)$ и энтропийного фактора ($-TS^M = f(x)$), а на рис. 4.7, *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 $\lim |dS^M/dx| \rightarrow \infty$.

4.3.4. Зависимость энтальпии и энергии Гиббса от состава для идеального раствора

Характер поведения энтальпии раствора, а соответственно и энтальпии 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], [14] идеальных (совершенных), регулярных, атермальных, простых, квазирегулярных, субрегулярных растворов. К моделям, в основе кото-

рых лежат физические представления о характере взаимодействия компонентов, относится модель ассоциированных растворов.

Характеристикой, отражающей отличие неидеального раствора от идеального, является коэффициент активности компонента γ_i , который для любого i -го компонента определяется как $\gamma_i = a_i/x_i$, где a_i – активность компонента в растворе [1], [14]. 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 (4.18) для идеального раствора $G^M(x) = -TS^M(x)$. Учитывая (4.21), 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 сказанного следует, что энтальпия идеального раствора изменяется в зависимости от состава так же, как энтальпия гетерогенной (механической) смеси, т. е. по линейному закону, а энергия Гиббса отличается от гетерогенной смеси на величину $(-TS^M)$ (рис. 4.8).

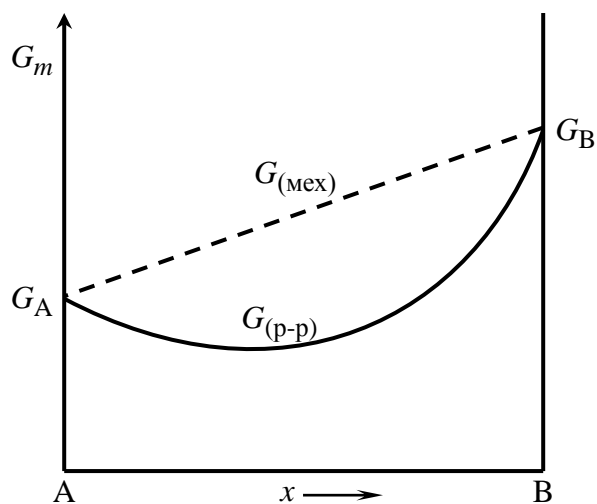


Рис. 4.8. Зависимость энергии Гиббса от состава для идеального раствора (штриховая линия соответствует механической смеси компонентов А и В)

4.3.5. Концентрационная зависимость энергии Гиббса для неидеальных растворов

Вид концентрационной зависимости свободной энергии определяется соотношением энтропийной и энтальпийной 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 $|H^M(x)| < |TSM(x)|$ для всех значений $x = 0 \dots 1$.

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

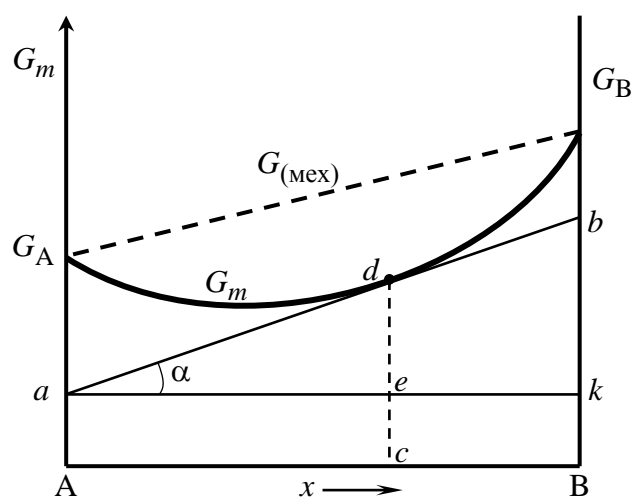


Рис. 4.9. Концентрационная зависимость энергии Гиббса для неограниченного раствора (штриховая линия — механическая смесь компонентов)

Общий характер концентрационной зависимости энергии Гиббса в системе с неограниченной растворимостью компонентов имеет вид, представленный на рис. 4.9. 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. 4.3.3). Поэтому для всех веществ растворимость на уровне следов примесей наблюдается всегда, т. е. чистая фаза является термодинамически неустойчивой. Этим объясняются сложности в решении проблемы получения сверхчистых веществ.

4.3.6. 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 одного моля системы (1.15) при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ имеет вид:

$$dG_m = \sum \mu_i dx_i. \quad (4.22)$$

Учитывая для бинарной системы соотношения: $x_1 + x_2 = 1$, $dx_1 = -dx_2$, $x_2 \equiv x$ и раскрывая сумму в (4.22), получаем: $dG_m = -\mu_1 dx + \mu_2 dx = (\mu_2 - \mu_1)dx$ или

$$dG_m/dx = \mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu, \quad (4.23)$$

т. е. частная производная от энергии Гиббса (тангенс угла α на рис. 4.9) для одного моля фазы по молярной доле второго компонента равна разности химических потенциалов компонентов. Запишем (4.23) относительно μ_2 :

$$\mu_2 = \mu_1 + dG_m/dx \quad (4.24)$$

и выразим μ_1 из уравнения $G_m = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$:

$$\mu_1 = (G_m - \mu_2 x)/(1 - x). \quad (4.25)$$

Подставляя (4.25) в (4.24), получаем:

$$\mu_2 = G_m + (1 - x)dG_m/dx; \quad (4.26)$$

$$\mu_1 = G_m - x(dG_m/dx). \quad (4.27)$$

Уравнения (4.26) и (4.27) показывают графический путь определения химических потенциалов компонентов в растворе с помощью диаграммы $G_m - x$ (рис. 4.9). Проведем касательную к кривой $G_m = f(x)$ (рис. 4.9) при некотором значении x и продолжим ее до пересечения с осями координат в точках a и b . Проведем параллельно оси абсцисс отрезок ak , равный 1. Отрезок dc соответствует значению G_m при данном составе x . Отрезок de – произведение тангенса угла наклона α кривой $G_m = f(x)$ в точке x на значение молярной доли x , т. е. $x(dG_m/dx)$. Отрезок ec , равный aA , определяем как разность $dc - de$. Следовательно, отрезок aA , отсекаемый касательной на оси ординат, равен значению химического потенциала первого компонента $\mu_1 = \mu_A$.

Повторяя аналогичные рассуждения и используя уравнения (4.24) и (4.26), приходим к заключению, что отрезок bB (рис. 4.9) дает значение химического потенциала $\mu_2 = \mu_B$, а отрезок bk равен 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 $V_m = f(x)$.

4.3.7. Определение состава равновесных фаз из концентрационных зависимостей энергии Гиббса

Рассмотрим двухкомпонентную систему А–В, в которой при некоторой постоянной температуре находятся в равновесии 2 фазы, например, жидкий (L) и твердый (S) растворы. Очевидно, каждая из фаз характеризуется собственной кривой зависимости энергии Гиббса от состава (рис. 4.10). Условие фазового равновесия (4.4) применительно к рассматриваемой системе можно записать как

$$\mu_A^{(L)} = \mu_A^{(S)} \quad \text{и} \quad \mu_B^{(L)} = \mu_B^{(S)}. \quad (4.28)$$

Химический потенциал $\mu_A^{(L)}$ определяется отрезком, который касательная к $G_m^{(L)} = f(x)$ отсекает по оси координаты А; в то же время химическому потенциалу $\mu_A^{(S)}$ соответствует тот же отрезок по оси А, который должна отсекал 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. 4.10). Это условие запишем в виде

$$dG_m^{(L)}/dx = dG_m^{(S)}/dx \quad \text{при} \quad T = \text{const}, P = \text{const}. \quad (4.29)$$

К аналогичному заключению можно прийти из анализа условия равенства химического потенциала μ в сосуществующих фазах. Соотношение (4.29) можно вывести математически. На основании уравнения (4.23) запишем:

$$\begin{aligned} dG_m^{(L)}/dx &= \mu_B^{(L)} - \mu_A^{(L)}; \quad dG_m^{(S)}/dx = \mu_B^{(S)} - \mu_A^{(S)}; \\ dG_m^{(L)}/dx - dG_m^{(S)}/dx &= \mu_B^{(L)} - \mu_A^{(L)} - (\mu_B^{(S)} - \mu_A^{(S)}). \end{aligned} \quad (4.30)$$

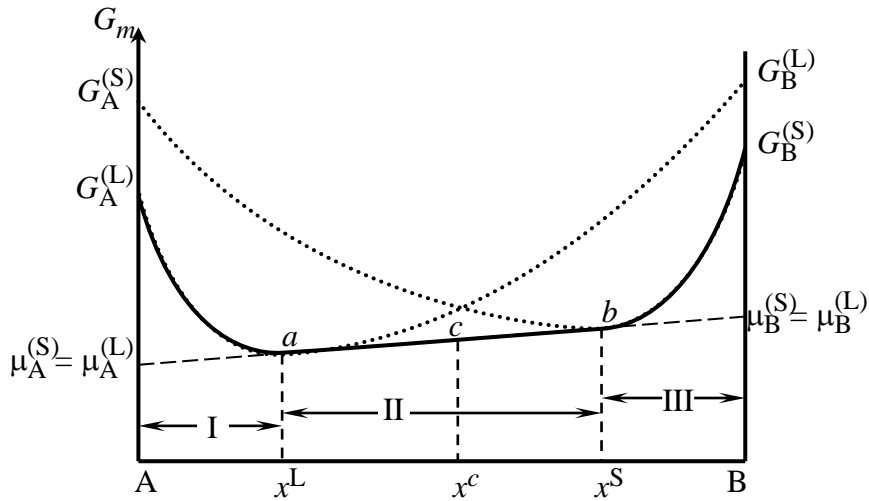


Рис. 4.10. Зависимости энергии Гиббса от состава для двух растворов, находящихся в равновесии

Используя условие фазового равновесия (4.28), 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 3 области (рис. 4.10). 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], [14]. 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. 4.10).

Результирующая кривая $G_m = f(x)$, соответствующая равновесному состоянию системы в целом, показана на рис. 4.10 сплошной линией.

4.4. Модель идеального раствора.

Термодинамические модели реальных растворов

За нуль шкалы отсчета энергии раствора обычно выбирают идеальный раствор, для которого $H^M = 0$, $V^M = 0$, т. е. при образовании идеальных растворов не происходит выделение или поглощение тепла и не изменяется объем системы.

Идеальный раствор образуется только за счет изменения энтропии системы. Как известно, энтропия системы состоит из двух составляющих: конфигурационной, связанной с взаимным расположением частиц в системе и не зависящей от температуры, и колебательной, определяемой тепловым движением частиц и прямо зависящей от температуры.

В условиях постоянства температуры при образовании раствора колебательная составляющая энтропии изменяется значительно меньше, чем конфигурационная, поэтому можно принять, что энтропия раствора полностью определяется конфигурационной составляющей.

Все реальные растворы принято сравнивать с идеальными, поэтому вводят избыточные термодинамические функции как разность между термодинамическими функциями смешения реальных и идеальных растворов. Избыточные функции отражают тип межатомных взаимодействий в растворе в рамках принятой модели.

Например, избыточная интегральная молярная свободная энергия Гиббса определяется и обозначается следующим образом:

$$G^E = G_{\text{реал}}^M - G_{\text{ид}}^M. \quad (4.31)$$

Индекс «M» обозначает смесь (mixed), индекс «E» – избыток (excess). Аналогично определяются S^E , H^E , V^E .

Таким образом, в термодинамике растворов отклонение от идеальности рассматривается через введение избыточных термодинамических функций с помощью соотношений, подобных (4.31) (Гильдебрандт).

Льюис показал, что все соотношения для идеальных систем могут быть сохранены и для реальных систем, если в термодинамические уравнения для идеальных растворов вместо концентрации ввести понятие активности ком-

понента в растворе (естественно, пропорциональное значению концентрации). Так возникла теория активности по Льюису. Рассмотрим некоторые аспекты этой теории подробнее.

Как известно, для чистых газообразных компонентов химический потенциал

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (4.32)$$

где μ_i^0 – химический потенциал для газа в стандартном состоянии, т. е. при $P_i^0 = 1$ атм (10^5 Па).

Для конденсированных (твердых или жидких) фаз уравнение (4.32) преобразуется к виду

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (4.33)$$

где μ_i^0 – химический потенциал для компонента с $x = 1$, т. е. для чистого компонента. Таким образом, за стандартное состояние конденсированной фазы принимается состояние чистого компонента.

По аналогии для *неидеального раствора* химический потенциал i -го компонента можно представить в виде

$$\mu_{i \text{ неид}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (4.34)$$

где a_i – активность i -го компонента в растворе.

Активность a_i связана с мольной долей компонента через коэффициент активности γ_i следующим соотношением:

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (4.35)$$

Тогда химический потенциал компонента в *неидеальном* растворе можно записать как

$$\mu_{i \text{ неид}} = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i. \quad (4.36)$$

Учитывая (4.34) и (4.36), получаем, что слагаемое $RT \ln \gamma_i$ является мерой отклонения раствора от *идеального* и соответствует избыточному потенциалу i -го компонента в растворе:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i. \quad (4.37)$$

Для идеального раствора $\gamma_i = 1$ и $a_i = x_i$.

При $\gamma_i > 1$ наблюдается положительное отклонение раствора от идеальности, при $\gamma_i < 1$ – отрицательное.

Итак, для идеального раствора компонентов А и В имеем:

$$H^M = 0; V^M = 0; S^M = S_{\text{конф}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B);$$

$$G^M = H^M - TS^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B);$$

$$H^E = 0, S^E = 0, \gamma_i = 1; \mu^E = 0; \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i.$$

4.5. Модель регулярного раствора

К простейшему классу неидеальных растворов относится введенный Гильдебрандтом регулярный раствор, свойства которого меняются с составом регулярным образом.

Идеальным раствор может быть лишь тогда, когда силы взаимодействия между однородными и разнородными атомами одинаковы. Это условие может выполняться лишь приближенно. Однако во многих случаях силы взаимодействия однородных и разнородных частиц отличаются мало. Тогда в результате теплового движения устанавливается статистически равновесное распределение частиц. Это значит, что растворы не имеют тенденции к образованию группировок однотипных атомов (например, А–А или В–В). Растворы, характеризующиеся отсутствием таких образований, называются регулярными.

Нерегулярные растворы характеризуются особенно сильным отклонением от идеальности. При их образовании значительно изменяется объем системы, для них характерны высокие значения теплоты смешения.

В основу модели регулярного раствора положены следующие принципы:

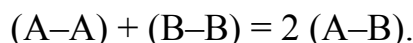
1. Атомы А и В имеют одинаковые размеры и могут взаимозамещаться.
2. Изменение объема поэтому равно нулю: $V^M = 0$.
3. Координационное число не зависит от состава раствора.
4. Энергия раствора не зависит от характера распределения частиц, т. е. частицы распределены хаотически. Поэтому $S^M = S_{\text{конф}}$, а $S^E = 0$.

5. Энтальпия смешения характеризуется как линейная функция числа различных пар связи. Для 1 моля раствора можно записать:

$$H^M = x_A x_B W = (1 - x)xW, \quad (4.38)$$

где W – параметр межатомного взаимодействия. При этом считается, что параметр взаимодействия не зависит от состава раствора и температуры.

Поясним физический смысл параметра взаимодействия. Процесс образования раствора из чистых компонентов А и В рассматривается как превращение одноименных пар атомов А–А и В–В в смешанные пары А – В:



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, энтальпия 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:

$$H^M(x) = W x_1 x_2 = W (1 - x)x, \quad (4.39)$$

где W – 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 А и В в растворе $A_{1-x}B_x$ определяется с помощью соотношения [1], [14], [15]:

$$W = zN_A[H_{A-B} - 0,5(H_{A-A} + H_{B-B})], \quad (4.40)$$

где z – координационное число; 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 $W = 0$. В неидеальных растворах параметр взаимодействия отличен от нуля и, как видно из (4.40), 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, $W < 0$. С другой стороны, если преобладает притяжение между одноименными атомами, $|H_{A-B}| < 0,5 |H_{A-A} + H_{B-B}|$, то $W > 0$.

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

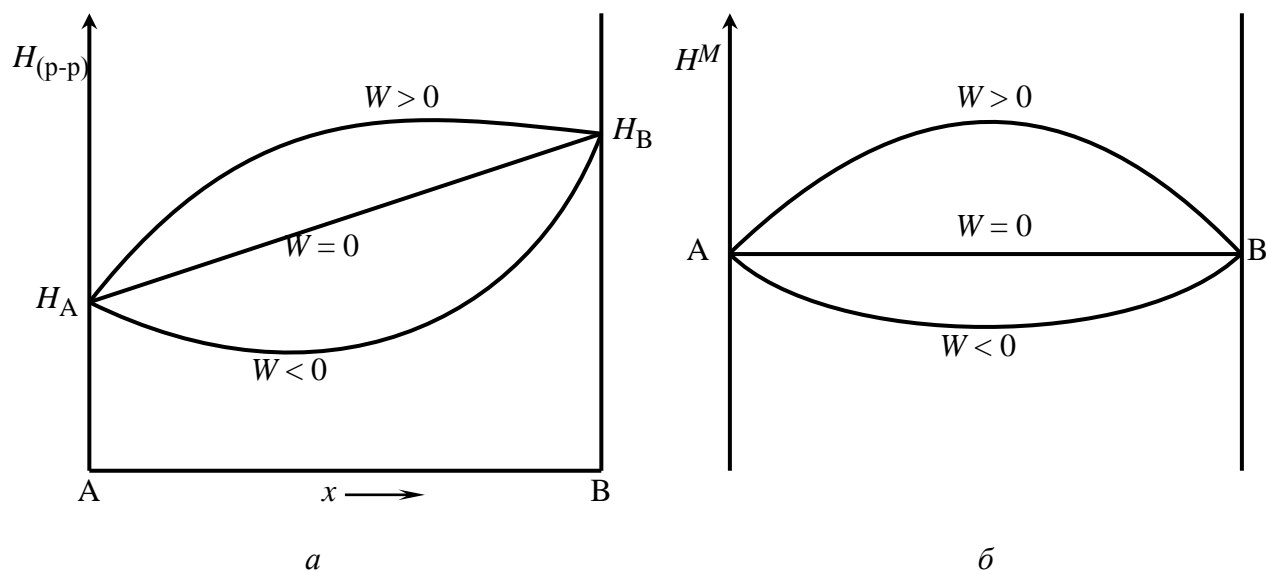


Рис. 4.11. Концентрационные зависимости: *а* – энтальпии раствора; *б* – энтальпии смешения: для идеального раствора ($W = 0$), для положительного отклонения раствора от идеального ($W > 0$), для отрицательного отклонения от идеальности ($W < 0$)

При положительном отклонении раствора от идеального выполняются соотношения: $W > 0$, $H^M > 0$ и $\gamma_i > 1$. Концентрационные зависимости энталь-

пии раствора $H_{(p-p)}$ и энтальпии смешения H^M приведены на рис. 4.11 для положительного и отрицательного отклонений растворов от идеального.

Коэффициент активности компонентов в бинарном растворе связан с параметром межатомного взаимодействия соотношением [1], [14]:

$$\ln \gamma_1 = W x_2^2/RT \quad \text{и} \quad \ln \gamma_2 = W x_1^2/RT. \quad (4.41)$$

Таблица 4.1

Термодинамические характеристики моделей идеального и регулярного растворов

Термодинамическая характеристика	Формулы для характеристики	
	Идеальный раствор	Регулярный раствор
H^M	0	$x_A x_B W$
S^M	$-R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	$-R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
$G^M = G_m - (x_A G_A^0 + x_B G_B^0)$	$RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	$x_A x_B W + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
$H^E = H_{\text{реал}}^M - H_{\text{ид}}^M$	0	$x_A x_B W$
$S^E = S_{\text{реал}}^M - S_{\text{ид}}^M$	0	0
$G^E = G_{\text{реал}}^M - G_{\text{ид}}^M$	0	$x_A x_B W$
a_A	x_A	$x_A \exp \frac{W(1-x_A)^2}{RT}$
a_B	x_B	$x_B \exp \frac{W(1-x_B)^2}{RT}$
γ_A	1	$\exp \frac{W(1-x_A)^2}{RT}$
γ_B	1	$\exp \frac{W(1-x_B)^2}{RT}$

Итак, в модели регулярного раствора учитывается только различие в энергии химического взаимодействия разноименных и одноименных атомов, являющихся соседями.

Термодинамические характеристики для моделей идеального и регулярного растворов обобщены в виде табл. 4.1.

4.6. Развитие модели регулярных растворов

На практике кроме указанных моделей для полупроводниковых систем используют модель бесконечно разбавленного раствора. Пусть компонент А – растворитель, а компонент В – примесь. Тогда $x_A \approx 1$, $x_B \ll 1$, $\gamma_A = 1$. Следовательно,

$$H^M = W = \text{const}; \quad S^M = -R x_B \ln x_B;$$

$$G^M = W + RTx_B \ln x_B ; H^E = G^E = W ;$$

$$a_A = x_A ; a_B = x_B \frac{W}{RT} .$$

Модели реальных растворов удобно сопоставить с помощью следующих соотношений: из (4.36) и (4.37) следует:

$$\mu_{i \text{ реал}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{i \text{ ид}} + RT \ln \gamma_i ;$$

$$\mu_i^E = \mu_{i \text{ реал}} - \mu_{i \text{ ид}} = RT \ln \gamma_i .$$

$$\text{Для 1 моля раствора } \mu_i^E = \bar{G}_i^E = \bar{H}_i^E - T \bar{S}_i^E ;$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{H}_i^E}{RT} - \frac{\bar{S}_i^E}{R} . \quad (4.42)$$

Далее рассмотрим различные модели растворов путем последовательного учета факторов \bar{H}_i^E и \bar{S}_i^E в уравнении (4.42).

1. Идеальный раствор:

$$\bar{H}_i^E = 0 ; \bar{S}_i^E = 0 ; \ln \gamma_i = 0 ; \gamma_i = 1 .$$

Примеры: жидкие растворы бензол–толуол, метиловый спирт–этиловый спирт.

2. Атермальный раствор:

$$\bar{H}_i^E = 0 ; \bar{S}_i^E \neq 0 ; \ln \gamma_i = -\frac{\bar{S}_i^E}{R} < 0 ; \gamma_i < 1 .$$

Пример: смешивание неполярных жидкостей с сильно различающимися по размеру молекулами, что приводит к неидеальности раствора. Это растворы высокомолекулярных веществ в обычных растворителях.

3. Регулярный раствор:

$$\bar{H}_i^E \neq 0 ; \bar{S}_i^E = 0 ; \ln \gamma_i = \frac{\bar{H}_i^E}{RT} .$$

В модели регулярного раствора *параметр взаимодействия не зависит ни от температуры, ни от состава*. Аналогично молярная энтальпия смешения, избыточная энтальпия и избыточная энергия Гиббса не зависят от температуры. Очевидно, что соответствующие парциальные молярные величины также не зависят от температуры.

4. **Квазирегулярный раствор.** Модель квазирегулярного раствора вводит зависимость параметра взаимодействия от температуры: $W = a - bT$, а также зависимость избыточной энтропии и энтальпии от состава:

$$S^E = bx_Ax_B, \quad H^E = Wx_Ax_B.$$

Тогда для избыточной энергии Гиббса имеем:

$$G^E = H^E - TS^E = ax_Ax_B - bTx_Ax_B = x_Ax_B(a - bT).$$

Так как параметр взаимодействия W не зависит от концентрации, то при дифференцировании по молярной доле получается результат, аналогичный модели регулярного раствора:

$$RT \ln \gamma_A = Wx_B^2 = (a - bT)x_B^2;$$

$$RT \ln \gamma_B = Wx_A^2 = (a - bT)x_A^2.$$

5. **Субрегулярный раствор.** В модели субрегулярного раствора параметр взаимодействия линейно зависит от состава, но не зависит от температуры, а избыточная энтропия смешения равна нулю:

$$H^E = Wx_Ax_B; \quad S^E = 0; \quad W = W_Ax_A + W_Bx_B,$$

где W_A , W_B – энергетические параметры модели, введенные формально. Тогда

$$G^E \approx H^E = (W_Ax_A + W_Bx_B)x_Ax_B = W_A(1 - x_B)^2x_B + W_B(1 - x_B)x_B^2;$$

$$RT \ln \gamma_A = x_B^2 [(2W_A - W_B) + 2x_B(W_B - W_A)];$$

$$RT \ln \gamma_B = x_A^2 [(2W_B - W_A) + 2x_A(W_A - W_B)].$$

В рамках этой модели кривые термодинамических функций в зависимости от состава несимметричны относительно $x = 0,5$.

5. 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. 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.

5.1. 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 жидких 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. 5.1, 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. 5.1, б–е). При температуре T_1 (рис. 5.1, 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 В). В однокомпонентной системе равенства $G_{m, B}^{(S)} = G_{m, B}^{(L)}$ соответствует равновесию жидкой и твердой фаз компонента В, т. е. температуре его плавления.

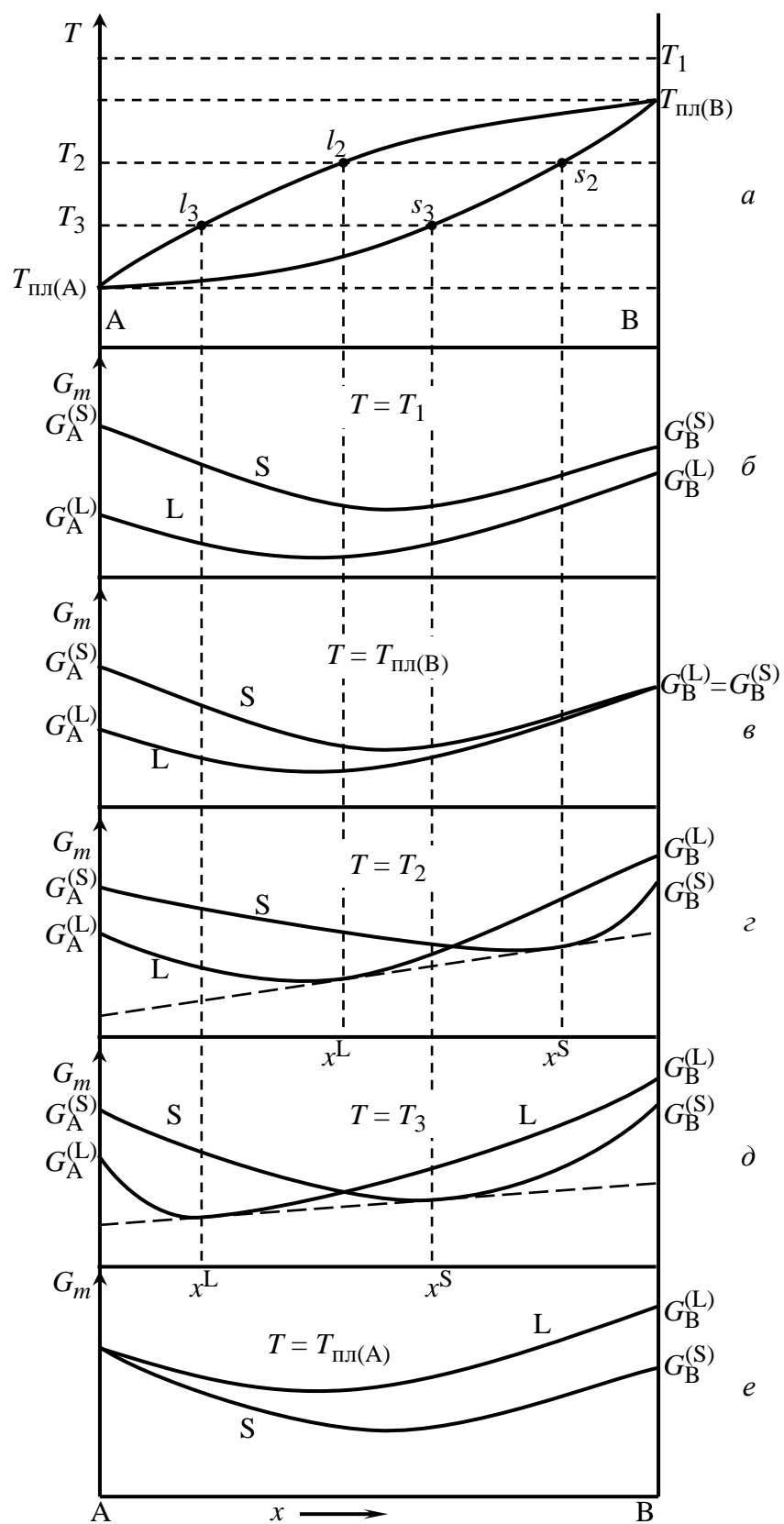


Рис. 5.1. T - x -диаграмма (а) и зависимости молярной энергии Гиббса от состава для разных температур: б – T_1 ; в – $T_{\text{пл}}(\text{B})$; з – T_2 ; д – T_3 ; е – $T_{\text{пл}}(\text{A})$

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. 5.1, 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. 5.1, з. 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. 5.1, 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 3 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 сосуществующих 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 (4.5). В однофазных областях число степеней свободы: $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Это означает, что можно независимо изменять 2 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». 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. 5.1, является простейшей и характеризуется единственной ветвью ликвидуса и солидуса. Существуют и более сложные диаграммы состояния, например, приведенные на рис. 5.2, 5.3, которые отличаются характером взаимного влияния компонентов на температуру плавления.

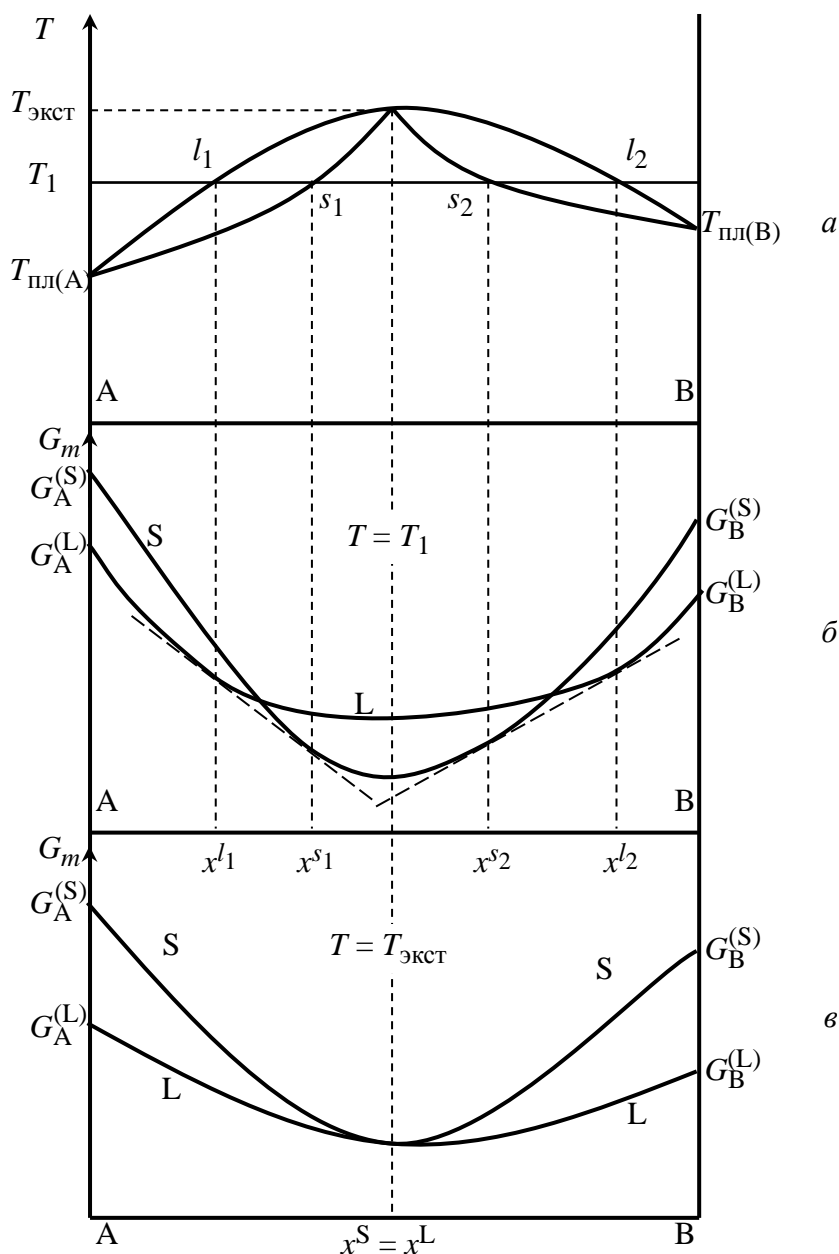


Рис. 5.2. T - x -проекция (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса для температур: б – T_1 и в – $T_{\text{экст}}$

Как видно из рис. 5.2, при добавлении компонентов А и В друг к другу температуры плавления повышаются. На рис. 5.3 показана противоположная

ситуация, когда добавление компонентов друг к другу приводит к снижению температуры плавления. На обеих диаграммах кривые ликвидуса имеют общую точку: на рис. 5.2 – максимума, на рис. 5.3 – минимума. В точках экстремумов составы равновесных жидкой и твердой фаз одинаковы ($x^L = x^S$), система ведет себя как однокомпонентная ($C = 1 - 2 + 1 = 0$), $G^L(x_{\text{экт}}) = G^S(x_{\text{экт}})$ (рис. 5.2, в). Твердый раствор состава $x_{\text{экт}}$ плавится конгруэнтно.

В интервале температур между точками максимума (или минимума) и ближайшей температурой плавления одного из компонентов изотерма T_1 (рис. 5.2, 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. Через эти точки должны проходить общие касательные к концентрационным зависимостям G^S и G^L .

Диаграмма T - x с минимумом на линии ликвидуса (рис. 5.3, а) имеет место в тех случаях, когда твердый раствор характеризуется положительным отклонением от идеального, т. е. энтальпия смешения имеет большое положительное значение. В некотором интервале температур ниже $T_{\text{экт}}$, например при $T = T_2$, свободная энергия твердого раствора ($G^{(\alpha)}$) в области всех составов ниже свободной энергии механической смеси (рис. 5.3, б). Поэтому при $T = T_2$ устойчивым является непрерывный ряд твердых растворов.

С понижением температуры, за счет уменьшения по абсолютной величине отрицательного энтропийного фактора, энергия Гиббса возрастает и в некотором интервале концентраций (рис. 5.3, в) становится выше механической смеси твердых растворов состава $x^{\alpha 1}$ 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^{α} , 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 $x^{\alpha 2}$. Затемненная область на T - x -диаграмме (рис. 5.3, а) называется областью неустойчивости однородного твердого раствора (областью распада).

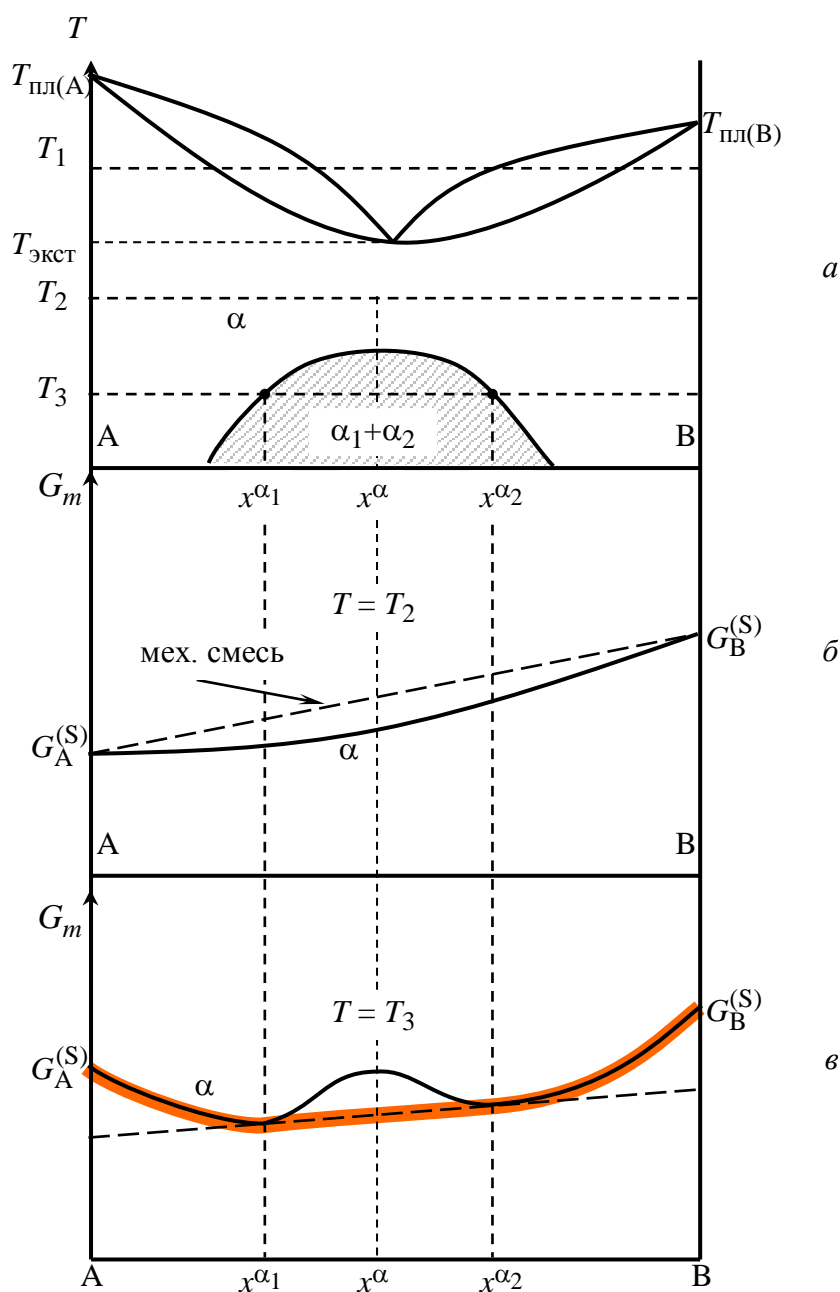


Рис. 5.3. T - x -проекция (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса для температур: б – T_2 и в – T_3 .

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

5.2. 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 2 основных типа диаграмм состояния:

- с эвтектическим превращением;
- с перитектическим превращением.

5.2.1. Диаграммы состояния эвтектического типа

Диаграмма состояния эвтектического типа схематически показана на рис. 5.4, а.

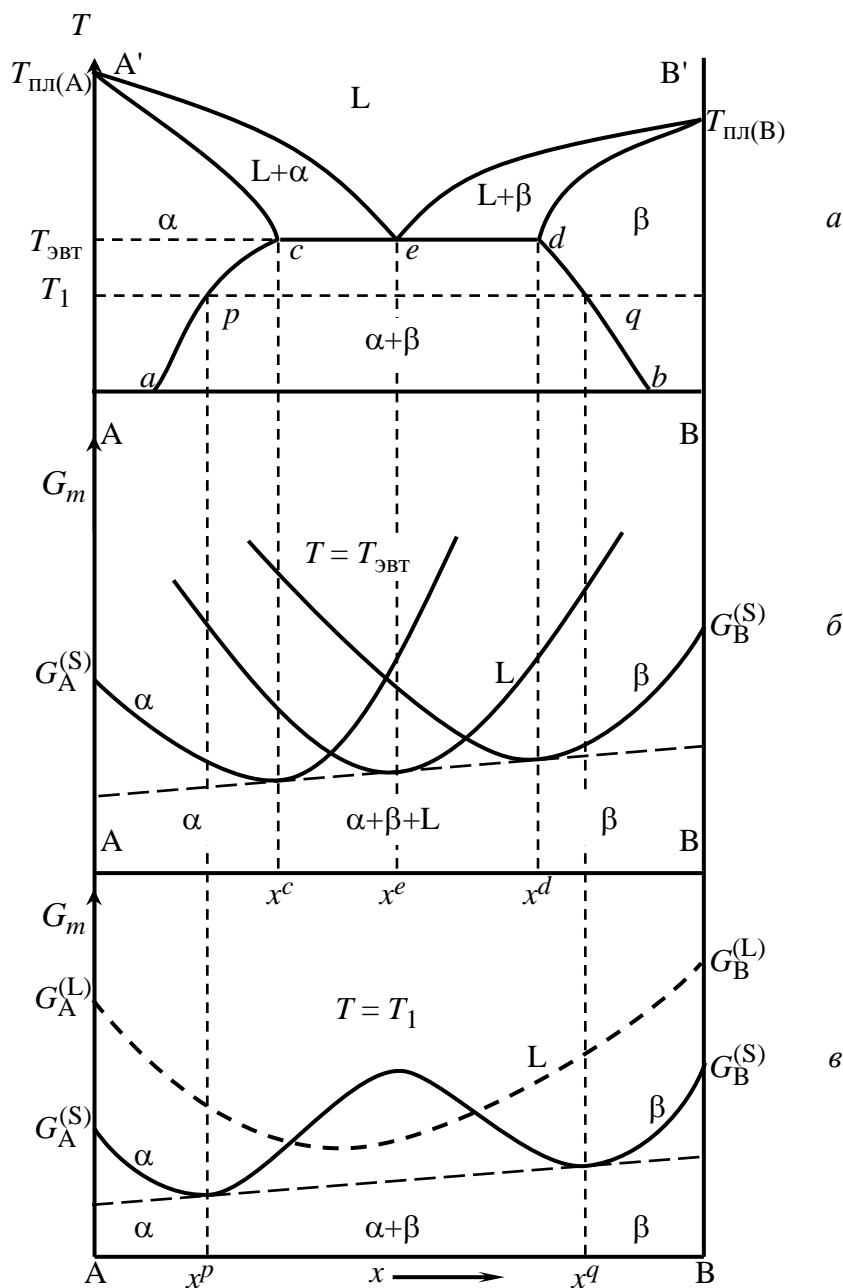
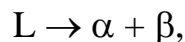


Рис. 5.4. T - x -проекция диаграммы состояния эвтектического типа (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса для температур: б – $T_{\text{эвт}}$ и в – T_1

Характерной особенностью диаграммы является то, что добавление компонентов друг к другу приводит к взаимному понижению их температур плавления. Диаграмма включает в себя 6 областей: 3 однофазные области (жидкий раствор – L; твердый раствор компонента В в А – α ; твердый раствор компонента А в В – β) и 3 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.

Линии солидуса $A's$ и $B'd$ являются геометрическим местом точек, отвечающих предельным концентрациям твердых растворов α и β соответственно при температурах, превышающих температуру эвтектики $T_{эвт}$. Линии ac и bd ограничивают положение областей твердых растворов α и β при температурах ниже эвтектической и называются линиями ограниченной растворимости, или сольвуса (в термодинамике растворов эти линии называются бинодалями). Горизонтальная линия ced является эвтектической линией, особенность которой состоит в том, что при $T = T_{эвт}$ в сплавах состава от c до d в равновесии находятся 3 фазы, поэтому число степеней свободы $C = 0$. На линии эвтектики только 3 точки являются фигуративными. Они характеризуют предельную концентрацию твердых растворов α (точка c) и β (точка d) и жидкого раствора L (точка e) при температуре эвтектического превращения. Состав, при котором раствор еще полностью жидкий при $T_{эвт}$, называется эвтектическим составом (точка e). Трехфазное равновесие на линии эвтектики можно записать в виде уравнения реакции:



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

Условие (4.4) для трехфазного равновесия на линии эвтектики записывается в виде:

$$\mu_A^{(\alpha)} = \mu_A^{(\beta)} = \mu_A^{(L)} \quad \text{и} \quad \mu_B^{(\alpha)} = \mu_B^{(\beta)} = \mu_B^{(L)}. \quad (5.1)$$

Используя прием, рассмотренный ранее в 4.3.7 на примере двухфазного равновесия, и на основании (5.1) получаем соотношение:

$$dG_m^{(L)}/dx = dG_m^{(\alpha)}/dx = dG_m^{(\beta)}/dx. \quad (5.2)$$

Из (5.2) вытекает, что если 3 фазы (L, α , β) находятся в равновесии, то их кривые концентрационных зависимостей $G_m^{(r)} = f(x)$ должны иметь общую касательную. Точки касания должны соответствовать составам: c – для α -фазы, e – для жидкой фазы L и d – для β -фазы (рис. 5.4, б). Относительное расположение $G_m^{(r)}$ -кривых на рис. 5.4, б показывает, что в системе при $T_{\text{эвт}}$ можно выделить 3 фазовые области: две однофазные области однородных твердых растворов (α , β) и трехфазную область (L + α + β) гетерогенной смеси. При понижении температуры происходит смещение $G_m^{(r)}$ -кривых всех фаз, наиболее значительное повышение энергии Гиббса наблюдается для жидкой фазы, так как ее энтропия выше, чем у твердых фаз α и β . В результате при $T < T_{\text{эвт}}$ общую касательную имеют только кривые $G_m^{(\alpha)} = f(x)$ и $G_m^{(\beta)} = f(x)$ (рис. 5.4, в).

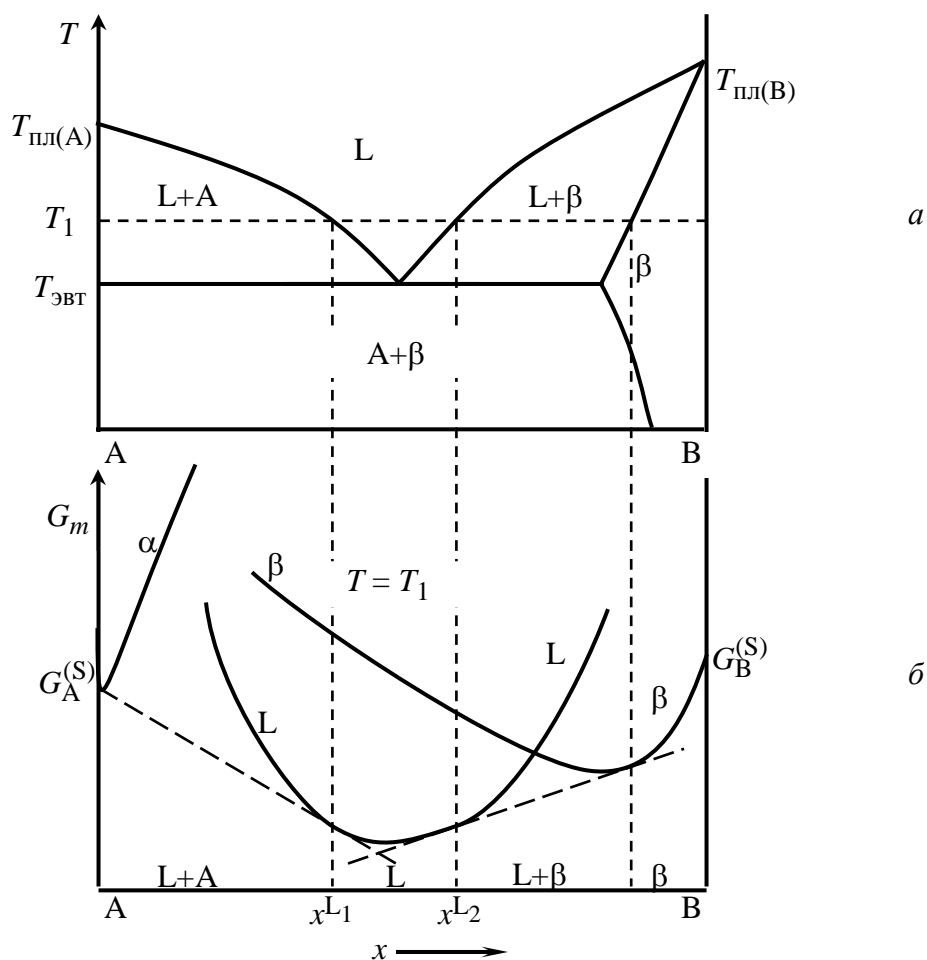


Рис. 5.5. T - x -проекция диаграммы состояния эвтектического типа с твердым раствором со стороны В (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса фаз для температуры T_1 (б)

В области двухфазной смеси твердых растворов α и β 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.

Диаграмма T - x , схематически изображенная на рис. 5.4, *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 примеров на рис. 5.5, *а* и 5.6, *а* приведены диаграммы, на которых отсутствуют области твердых растворов со стороны полупроводника (А).

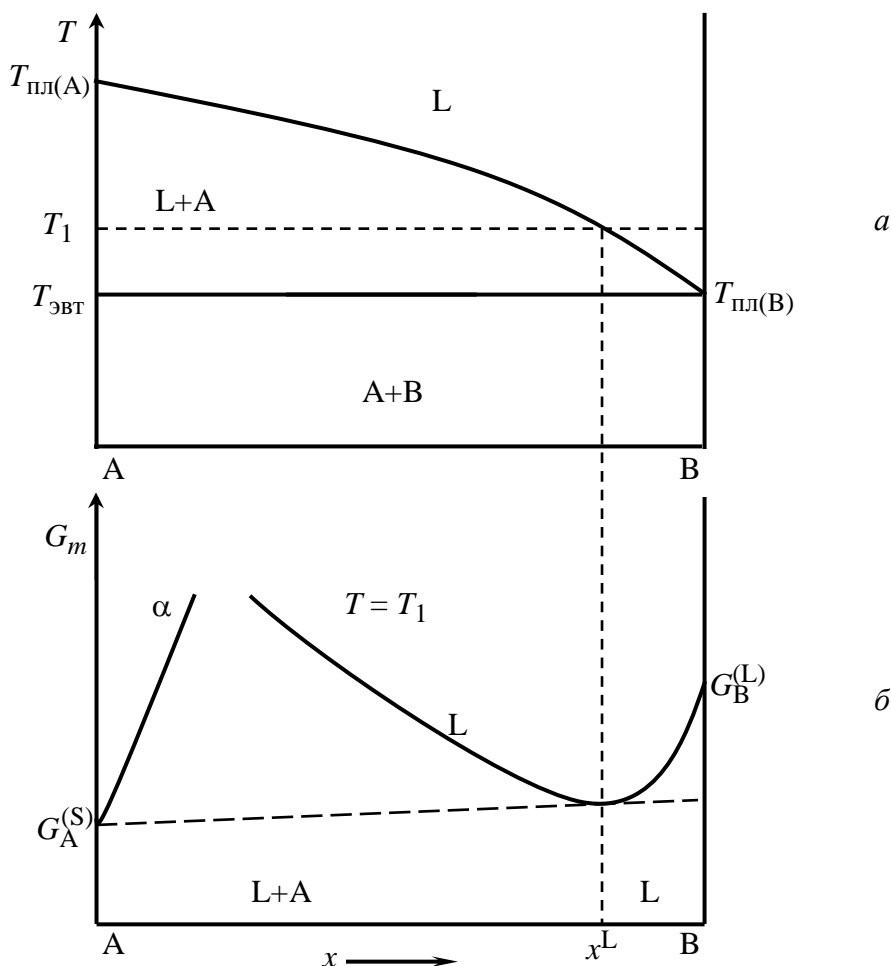


Рис. 5.6. T - x -проекция диаграммы состояния с вырожденной эвтектикой (*а*) и концентрационные зависимости энергии Гиббса фаз для температуры T_1 (*б*)

Как видно из рис. 5.5, б, кривая $G^{(\alpha)} = f(x)$ при $T = T_1$ для твердого раствора α (например, золота в германии), проходит выше, чем линейная зависимость $G_m^{(A+L)} = f(x)$ гетерогенной смеси твердого вещества А и жидкого раствора состава x^L . Поэтому твердый раствор α в данных условиях не образуется.

Расположение кривых $G_m = f(x)$ (рис. 5.6, б) иллюстрирует отсутствие твердого раствора α (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 (А). Как отмечалось ранее (см. 4.3.3), взаимная растворимость компонентов, хотя бы очень маленькая (десятые доли процента и меньше), имеется всегда. Для отображения малой растворимости на фазовой диаграмме используют другой масштаб по оси концентраций, строят так называемые крупномасштабные диаграммы состояния [5], [10], [15].

5.2.2. Диаграммы состояния перитектического типа

Характерной особенностью диаграммы состояния перитектического типа (рис. 5.7, а) является то, что растворение одного компонента в другом, например В в А, понижает температуру плавления сплава. В то же время компонент А, растворяясь в В, повышает температуру плавления. На диаграмме можно выделить 6 фазовых областей: 3 однофазные области (L, α , β) и 3 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 Φ_1 (рис. 5.7, а), можно схематически записать в виде реакции: $L + \alpha = \beta$. Перитектическое превращение в бинарной системе, так же как и эвтектическое, является неинвариантным. Составы трех равновесных фаз, находящихся на линии перитектики, определяются точками касания (x^L , x^α , x^β) общей касательной, проведенной к каждой из трех кривых энергий Гиббса: $G(L)$, $G(\alpha)$, $G(\beta)$ (рис. 5.7, б). В интервале составов от x^α до x^L ниже G_m -кривых каждой из трех фаз проходит прямая линия, совпадающая с касательной к кривой G_m в точке Φ_1 .

тельной и соответствующая механической смеси трех фаз вышеуказанных составов.

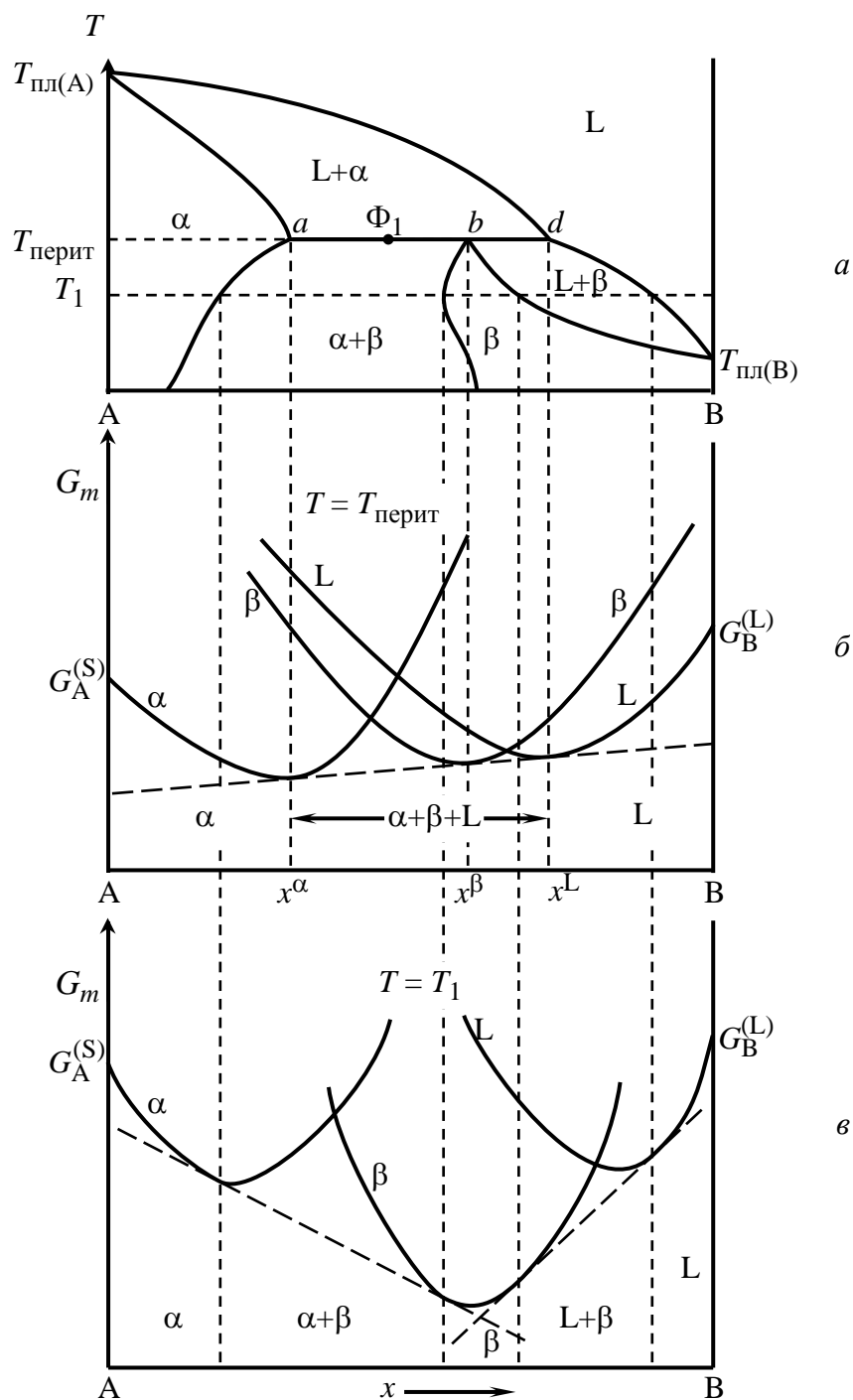


Рис. 5.7. T - x -проекция диаграммы состояния перитектического типа (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса фаз для температур: б – перитектики ($T_{перит}$) и в – T_1

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 пониже-

нии 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. 5.7, в).

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

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

5.3. Диаграммы состояния с химическим соединением

При большом химическом сродстве 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.

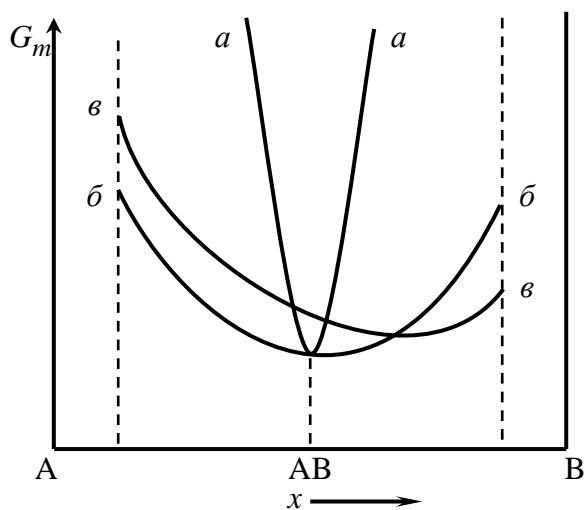


Рис. 5.8. Концентрационные зависимости энергии Гиббса для химического соединения АВ с областями гомогенности: a – узкой; $б$ и $в$ – широкими

Существуют соединения с широкой областью гомогенности (устойчивости), исчисляемой в процентах, и соединения с узкой областью гомогенности, составляющей десятые и меньше доли процента, 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. 5.8).

Отклонения состава соединения от стехиометрического в сторону избытка компонента А (или В), как правило, неодинаковы, поэтому и минимум на зависимостях $G_m^{(AB)} = f(x)$ может не соответствовать стехиометрическому составу соединения (рис. 5.8, 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 2 типа:

- 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. 5.9, а, б).

Обратим внимание на то, что на T - x -диаграмме α -фаза представляет собой твердый раствор компонента В в А, а β -фаза – твердый раствор компонента А в В. Однофазная область соединения АВ условно разделена на 2 части γ_1 и γ_2 , отвечающие отклонению состава АВ от стехиометрического в сторону избытка компонента А и В соответственно.

Конгруэнтно плавящееся соединение разделяет бинарную систему на 2 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. 5.9, 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. 5.2.1 и 5.2.2). Пример построения кривых $G_m = f(x)$ приведен на рис. 5.9, в для T - x -диаграммы, изображенной на рис. 5.9, 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:



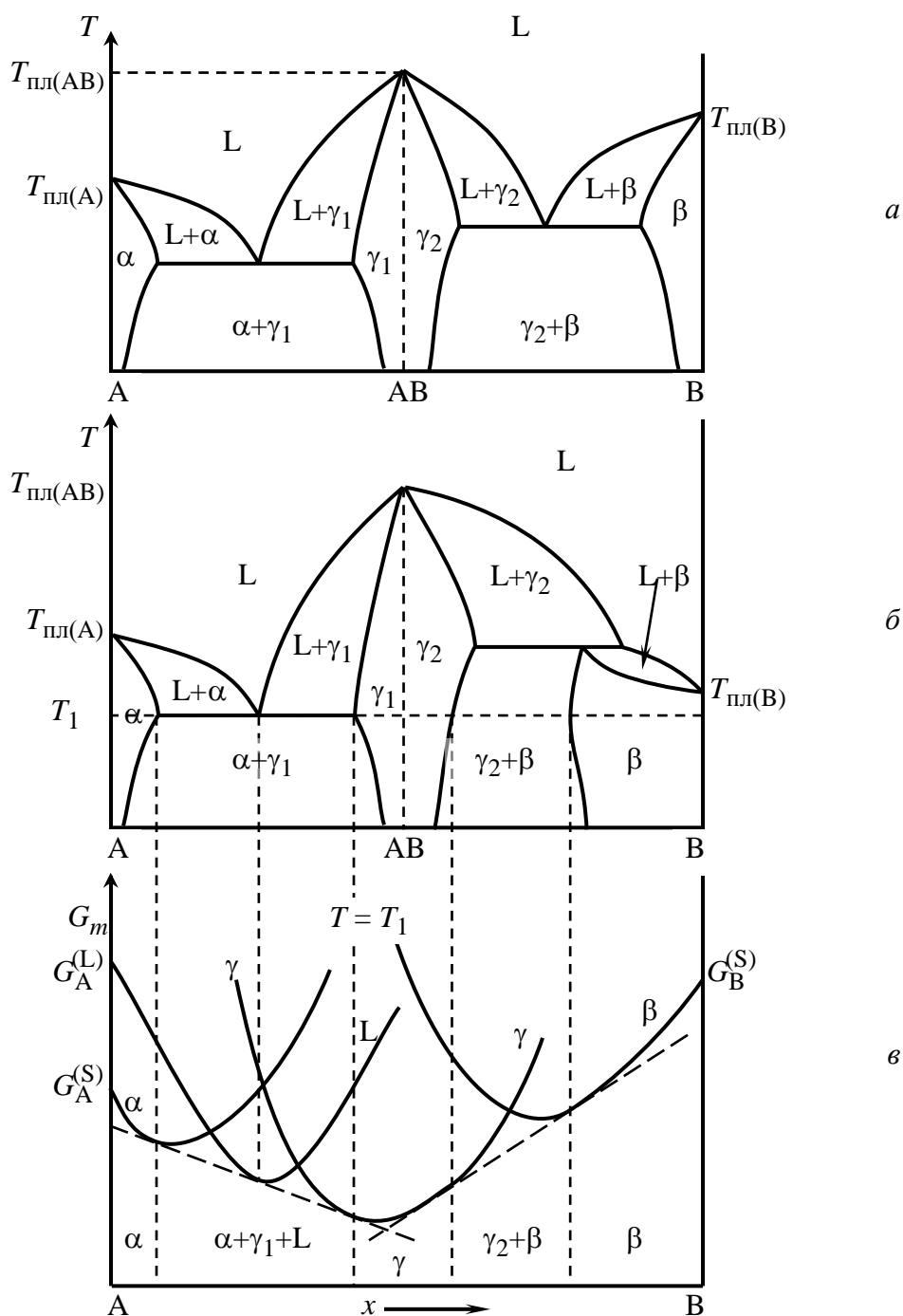


Рис. 5.9. T - x -фазовые диаграммы состояния с конгруэнтно плавящимся химическим соединением АВ (а, б); концентрационные зависимости энергии Гиббса фаз для диаграммы типа б при температуре T_1 (в)

В этом случае плавление соединения происходит по перитектическому типу. Равновесие (5.3) является невариантным ($C = 0$). 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 (γ_1 и γ_2) и твердыми растворами α и β по краям диаграммы приведен на рис. 5.10.

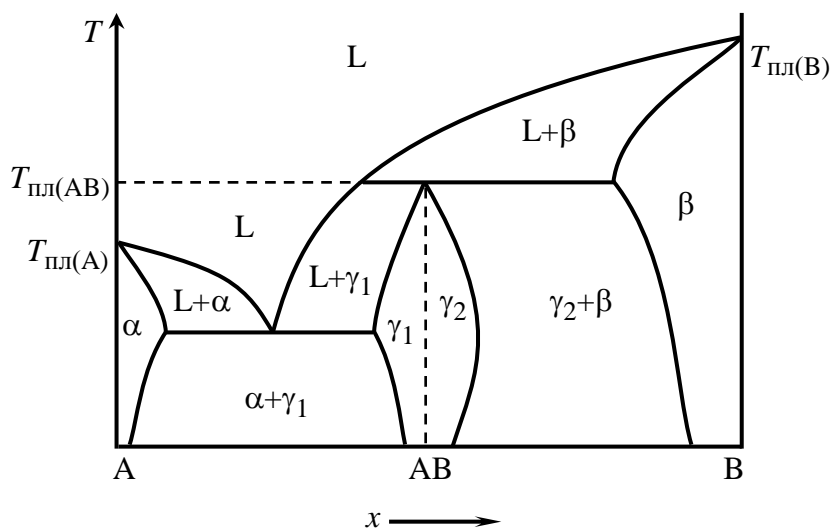


Рис. 5.10. T - x -проекция диаграммы состояния с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением АВ

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;
- 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 А и В с типичной для него концентрационной зависимостью $G_m^{(L)} = f(x)$ (рис. 5.9).

Во втором случае не диссоциирующее в жидкой фазе соединение АВ следует рассматривать как отдельный компонент, который при каждой заданной температуре характеризуется самостоятельным значением энергии Гиббса. В этих условиях необходимо учитывать 2 самостоятельные жидкие фазы:

- жидкий раствор А–АВ (L_1);
- жидкий раствор В–АВ (L_2).

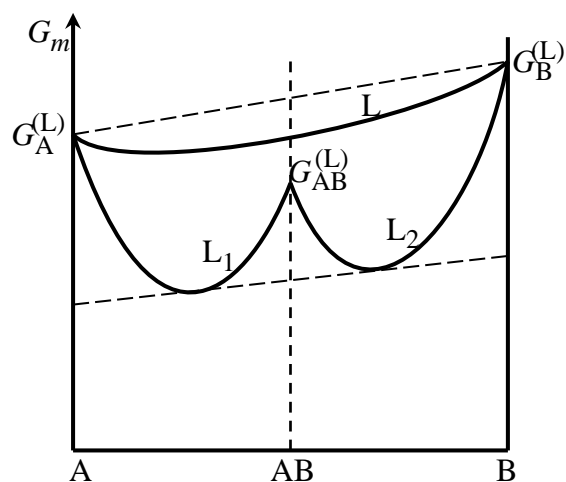


Рис. 5.11. Концентрационная зависимость энергии Гиббса для жидкой фазы в системе с химическим соединением (конгруэнтное плавление)

На основании этого общий характер изменения свободной энергии определится кривой, показанной на рис. 5.11. Как видно из этого рисунка, система А–В в жидком состоянии делится на 2 частные подсистемы, каждая из которых характеризуется своей кривой: L_1 и L_2 .

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 не диссоциирующего в жидком состоянии соединения обе кривые $G_m = f(x)$ для жидких фаз L_1 и L_2 должны лежать ниже, чем для одной жидкой фазы L (раствора А и В), как на рис. 5.11.

6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

6.1. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах

Рассмотрим T - x -проекцию диаграммы состояния с непрерывной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах при $P = \text{const}$ (рис. 6.1).

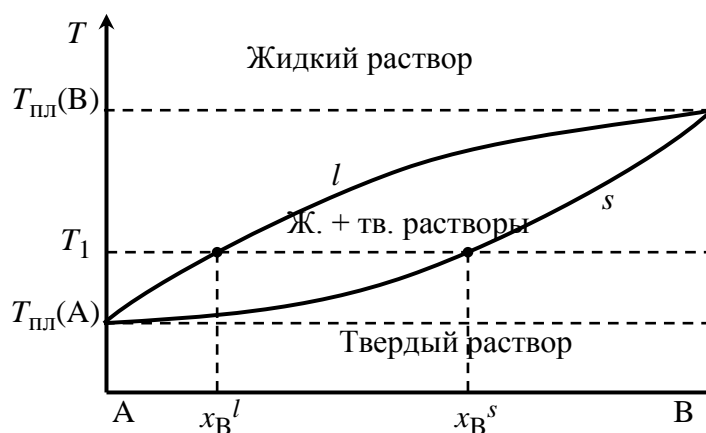


Рис. 6.1. T - x -проекция диаграммы состояния системы А–В с непрерывной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазах

Из фундаментального уравнения состояния (1.15) следует, что условия фазового равновесия твердой и жидкой фаз при постоянных температуре и давлении – это равенство химических потенциалов каждого из компонентов в двух сосуществующих фазах при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$:

$$\mu_A^s = \mu_A^l \text{ и } \mu_B^l = \mu_B^s. \quad (6.1)$$

Для идеального раствора $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$.

Для реальных растворов: $\mu_{i\text{неид}} = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$.

Химические потенциалы компонентов в неидеальных растворах двухкомпонентной системы А–В в соответствии с (4.34) определяются выражениями:

$$\begin{aligned}\mu_A^{(l)} &= \mu_A^{0(l)} + RT \ln a_A^{(l)}; \quad \mu_A^{(s)} = \mu_A^{0(s)} + RT \ln a_A^{(s)}; \\ \mu_B^{(l)} &= \mu_B^{0(l)} + RT \ln a_B^{(l)}; \quad \mu_B^{(s)} = \mu_B^{0(s)} + RT \ln a_B^{(s)},\end{aligned}$$

где $\mu_i^{0(l)}$ и $\mu_i^{0(s)}$ – химические потенциалы чистых компонентов в жидкой и твердой фазах соответственно. Химический потенциал чистого компонента μ_i^0 равен мольной свободной энергии чистого компонента, т. е. $\mu_i^0 = G_{m,i}^0$.

Учитывая условия фазового равновесия (6.1), получаем

$$\begin{aligned}\ln \frac{a_A^{(s)}}{a_A^{(l)}} &= \frac{\mu_A^{0(l)} - \mu_A^{0(s)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_A}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{пл}A}}{RT}, \\ \ln \frac{a_B^{(s)}}{a_B^{(l)}} &= \frac{\mu_B^{0(l)} - \mu_B^{0(s)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_B}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{пл}B}}{RT},\end{aligned}$$

где $\Delta\mu_A = \Delta G_{\text{пл}A}$ и $\Delta\mu_B = \Delta G_{\text{пл}B}$ при температуре T .

Изменение свободной энергии Гиббса в результате плавления компонента при температуре, отличной от температуры плавления, равно:

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_T - T\Delta S_T = \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta C_p dT - T(\Delta S_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT).$$

Используя приближение Улиха $\Delta C_p = 0$, получаем:

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - \frac{T\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}.$$

Обобщенные уравнения, характеризующие равновесия в двухкомпонентной системе:

$$\ln \frac{a_A^s}{a_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}(A)}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}(A)}} \right),$$

$$\ln \frac{a_B^s}{a_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(В)}}} \right).$$

Учитывая связь между активностью и мольной долей (4.35), получаем систему уравнений, описывающую взаимосвязь между составами сосуществующих жидких (x^l) и твердых (x^s) реальных растворов и температурой:

$$\begin{aligned} \ln k_A^0 = \ln \frac{x_A^s}{x_A^l} &= \frac{\Delta H_{\text{пл(А)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(А)}}} \right) + \ln \frac{\gamma_A^l}{\gamma_A^s}, \\ \ln k_B^0 = \ln \frac{x_B^s}{x_B^l} &= \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(В)}}} \right) + \ln \frac{\gamma_B^l}{\gamma_B^s}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

где $k_i^0 = \frac{x_i^s}{x_i^l}$ – равновесный коэффициент распределения i -го компонента

между твердым и жидким растворами. Равновесный коэффициент распределения k_i^0 характеризует отношение концентраций компонента в твердой и жидкой фазах в условиях термодинамического равновесия. Он играет очень важную роль в процессах очистки и легирования полупроводниковых и диэлектрических материалов.

Для *идеальных* растворов ($\gamma_i = 1$) система уравнений (6.2) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \ln k_A^0 = \ln \frac{x_A^s}{x_A^l} &= \frac{\Delta H_{\text{пл(А)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(А)}}} \right), \\ \ln k_B^0 = \ln \frac{x_B^s}{x_B^l} &= \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(В)}}} \right). \end{aligned} \quad (6.3)$$

Учитывая, что $x_A^s + x_B^s = 1$, $x_A^l + x_B^l = 1$, получаем уравнения для линий ликвидуса и солидуса соответственно:

$$x_A^s + x_B^s = x_A^l \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{пл(А)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(А)}}} \right) \right] + x_B^l \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{пл(В)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(В)}}} \right) \right] = 1,$$

$$x_A^l + x_B^l = x_A^s \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{пл(А)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(А)}}} \right) \right] + \\ + x_B^s \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{пл(В)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(В)}}} \right) \right] = 1. \quad (6.4)$$

Уравнения (6.3) и (6.4) позволяют рассчитать и построить T - x -проекцию диаграммы состояния системы А–В в рамках модели *идеальных* растворов на основании известных термодинамических данных для исходных компонентов А и В.

Для модели *регулярных растворов* уравнения (6.2) с учетом (4.41) преобразуются к виду:

$$\ln \frac{x_A^s}{x_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл(А)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(А)}}} \right) + \frac{W^l (1 - x_A^l)^2}{RT} - \frac{W^s (1 - x_A^s)^2}{RT}, \\ \ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(В)}}} \right) + \frac{W^l (1 - x_B^l)^2}{RT} - \frac{W^s (1 - x_B^s)^2}{RT}. \quad (6.5)$$

Группируя (6.5) для модели регулярных растворов и принимая во внимание, что $x_A^s + x_B^s = 1$ и $x_A^l + x_B^l = 1$, запишем систему уравнений, описывающих линии солидуса и ликвидуса, относительно температуры:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}} + W^l (1 - x_B^l)^2 - W^s (1 - x_B^s)^2}{\Delta S_{\text{пл(В)}} + R \ln x_B^s / x_B^l}, \\ T = \frac{\Delta H_{\text{пл(А)}} + W^l (x_B^l)^2 - W^s (x_B^s)^2}{\Delta S_{\text{пл(А)}} + R \ln (1 - x_B^s) / (1 - x_B^l)}. \quad (6.6)$$

Уравнения позволяют решать 2 задачи:

1) по известным значениям W^s и W^l , энтальпиям и температурам плавления исходных компонентов рассчитать T - x -проекцию диаграммы состояния бинарной системы;

2) по экспериментальным значениям составов равновесных жидкой и твердой фаз определять параметры взаимодействия корреляционным методом, исходя из минимума среднеквадратического отклонения (СКО) экспериментальных значений ($x_{\text{эксп}}^l$ и $x_{\text{эксп}}^s$) от теоретических ($x_{\text{теор}}^l$ и $x_{\text{теор}}^s$), рассчитанных для задаваемых W^l и W^s .

Рассмотрим причины появления на диаграмме с непрерывной растворимостью компонентов экстремальной точки конгруэнтного плавления, в которой составы твердой и жидкой фаз совпадают. Условие термодинамической устойчивости для составов твердой и жидкой фаз: $\frac{\partial^2 G^M}{\partial x^2} > 0$. Для модели регулярного раствора после дифференцирования выражения для G^M из табл. 4.1 получим: $\frac{RT}{x(1-x)} - 2W > 0$ (подробнее явления устойчивости и распада растворов рассмотрены в 6.5, 6.6).

Это неравенство выполняется для любых отрицательных параметров взаимодействия, а для положительных – при условии $W < \frac{RT}{2x(1-x)}$.

При $W > \frac{RT}{2x(1-x)}$ наблюдается распад твердого раствора или расслоение жидкой фазы.

Различие значений параметров взаимодействия компонентов в твердой и жидкой фазах может привести к образованию в системе экстремальной точки конгруэнтного плавления, в которой составы твердой и жидкой фаз совпадают.

Из уравнений (6.6), описывающих взаимосвязь между составами сосуществующих жидких и твердых растворов и температурой для модели регулярного раствора, при $x_i^s = x_i^l = x_{i\text{экст}}$ получим:

$$T_{\text{экст}} = T_{\text{пл(В)}} - \frac{W^s - W^l}{\Delta S_{\text{пл(В)}}} (1 - x_{\text{экст}})^2 = T_{\text{пл(А)}} - \frac{W^s - W^l}{\Delta S_{\text{пл(А)}}} (x_{\text{экст}})^2.$$

При $W^s > W^l$ (взаимодействие между атомами А и В в твердой фазе слабее, чем в жидкой) $T_{\text{экст}} < T_{\text{пл(А)}}$ и $T_{\text{экст}} < T_{\text{пл(В)}}$. Это наиболее вероятно для положительного параметра взаимодействия компонентов в твердой фазе: $W^s > 0$. Примером такого взаимодействия является диаграмма состояния системы «медь–золото» (рис. 6.2).

Для таких диаграмм состояния при $T < T_{\text{экст}}$ часто возникает область распада твердого раствора. Это связано с тем, что в уравнении $G^M = H^M - TS^M$ с уменьшением температуры при положительном парамет-

ре взаимодействия энтропийный член становится меньше энтальпийного. В связи с этим свободная энергия смешения раствора становится больше свободной энергии механической смеси, что приводит к распаду твердого раствора.

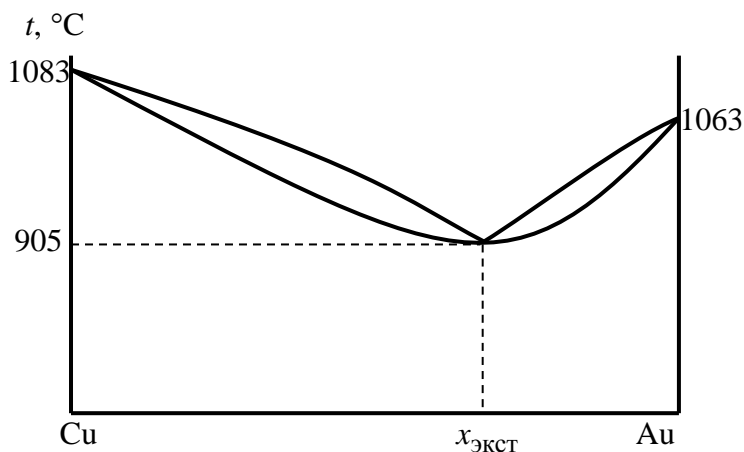


Рис. 6.2. Диаграмма состояния системы Cu–Au

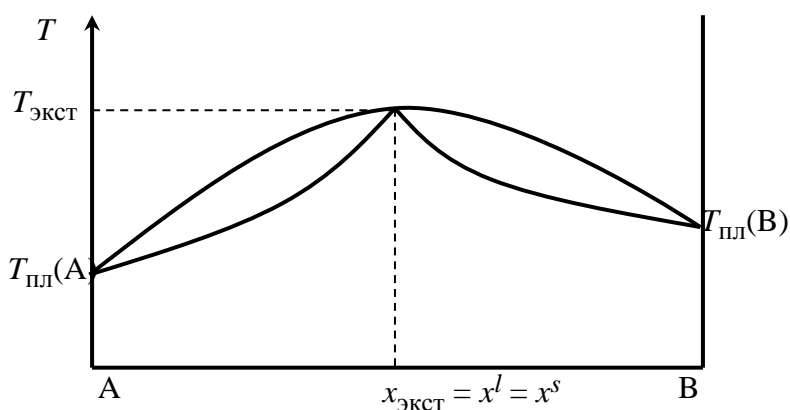


Рис. 6.3. Диаграмма состояния системы Pb–Tl

Для отрицательных параметров взаимодействия компонентов в твердой фазе $W^s < 0$, $T_{\text{экст}} > T_{\text{пл}}(A)$ и $T_{\text{пл}}(B)$. Примером является диаграмма состояния в системе «свинец–таллий» (рис. 6.3).

6.2. Общие сведения о фазовых диаграммах состояния «полупроводник–примесь»

Одноэлементные полупроводники, такие, как кремний и германий, а также алмазоподобные соединения типа A^2B^6 , A^3B^5 образуют с большинством химических элементов диаграммы состояния эвтектического типа, для многих из которых состав, соответствующий точке эвтектики, сдвинут относительно примеси, а для некоторых характерна вырожденная эвтектика (рис. 6.4, б) [15].

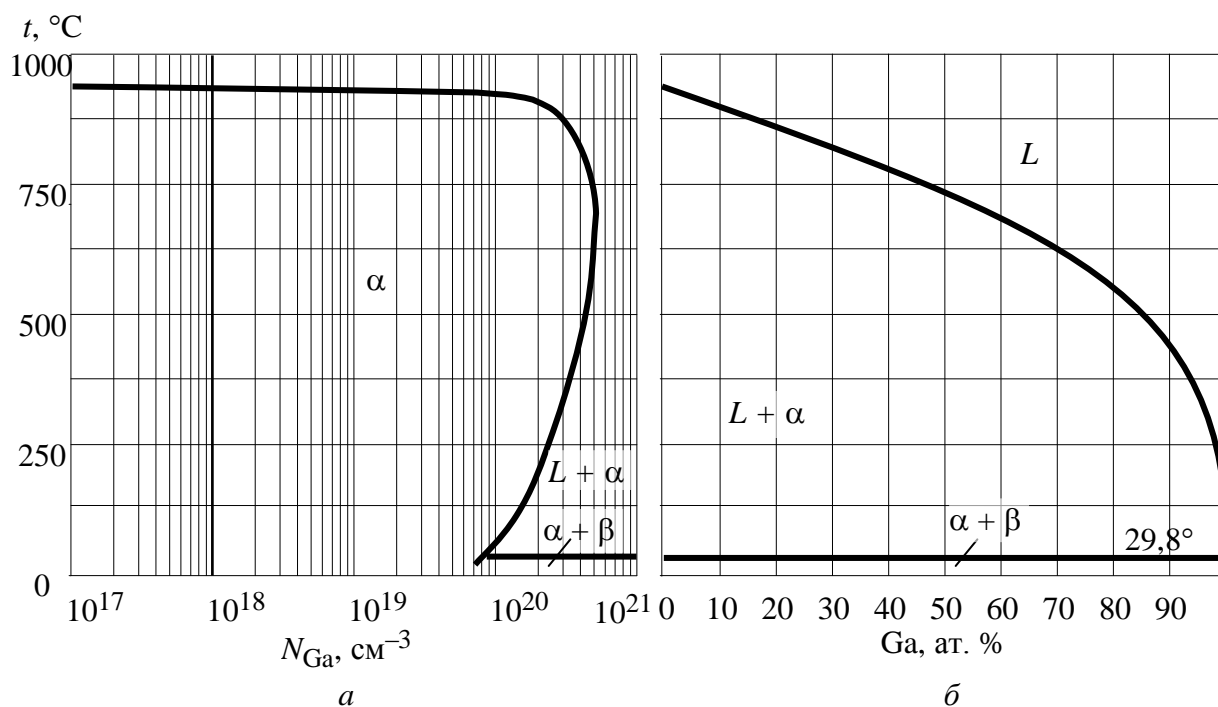


Рис. 6.4. Крупномасштабная диаграмма в области твердого раствора примеси в полупроводнике (а) и T - x -проекция диаграммы состояния системы Ge–Ga (б)

Вследствие того, что германий и кремний имеют ковалентные, направленные и насыщенные связи, растворимость в них химических элементов с другим характером связи по механизму замещения очень ограничена. Атомная (молярная)* доля многих примесей (x_B) в твердых растворах с германием и кремнием не превышает $10^{-1} \dots 10^{-3}$. Из-за очень низкой растворимости примесей область твердого раствора (α) со стороны полупроводника можно отобразить только с помощью крупномасштабной диаграммы состояния (рис. 6.4, а). На таких диаграммах по оси абсцисс откладывается содержание примеси не в атомных (молярных) долях, как на обычной диаграмме, а в виде концентрации атомов в единице объема [см^{-3} или м^{-3}]. Пересчет из одних единиц измерения концентрации примеси в другие осуществляется на основании справочных данных о структурном типе кристалла, периоде решетки a и кратности элементарной ячейки (число атомов, принадлежащих одной элементарной ячейке кристалла полупроводника). Учитывая, что объем элементарной ячейки для кубических структур равен $V = a^3$, рассчитываем общее число атомов в единице объема полупроводника по формуле: $n = t/V$, где

* Молярные доли (или молярные проценты) используются в том случае, когда компонентами системы являются химические соединения или другие многокомпонентные фазы.

t – кратность ячейки. Далее, зная атомную долю примеси в растворе x_B , можно определить концентрацию примеси (в см^{-3}) по формуле: $N_B = n x_B$.

Следует обратить внимание на то (рис. 6.4, *a*), что максимальная растворимость примесей наблюдается не при температурах эвтектики, как это происходит в металлических твердых растворах, а при значительно более высоких температурах. Такой характер растворимости, когда содержание примеси в твердом растворе уменьшается с понижением температуры, называется ретроградным.

Для математического описания диаграмм состояния с ограниченной растворимостью компонентов (эвтектического и перитектического типов) используют различные модели неидеальных растворов. Химический потенциал i -го компонента в неидеальном растворе представляют в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad (6.7)$$

где μ_i^0 – химический потенциал чистого i -го компонента в стандартном состоянии (при давлении $P = 1$ атм и заданной температуре T); x_i – атомная доля компонента в растворе; γ_i – коэффициент активности i -го компонента.

По сравнению с идеальным раствором в выражении (6.7) появляется дополнительное слагаемое $RT \ln \gamma_i$, которое можно характеризовать как меру отклонения раствора от идеального.

T - x -проекции диаграмм состояния бинарных систем А–В, где А – полупроводник (Si или Ge), а В – примесь, достаточно хорошо описываются в рамках моделей регулярного и квазирегулярного растворов, которые учитывают межатомное взаимодействие в растворах с помощью параметра взаимодействия W . Согласно этим моделям коэффициент активности i -го компонента связан с параметром взаимодействия соотношением

$$\ln \gamma_i = \frac{W(1 - x_i)^2}{RT}. \quad (6.8)$$

В приближении регулярного раствора параметр взаимодействия W считается независимым от температуры и состава раствора. В модели квазирегулярного раствора учитывают зависимость параметра взаимодействия от температуры в виде линейной функции:

$$W = a - bT. \quad (6.9)$$

Анализ диаграмм состояния бинарных систем на основе кремния и германия показал, что применительно к твердой фазе лучшее соответствие с экспериментальными данными дает приближение регулярных растворов, а для описания жидкой фазы в ряде случаев лучше подходит модель квазирегулярных растворов (6.9). В табл. 6.1 представлены параметры межатомного взаимодействия в жидких и твердых фазах для некоторых бинарных систем на основе кремния и германия.

Таблица 6.1

Параметры взаимодействия в некоторых системах «полупроводник–примесь»

Элемент	Si		Ge	
	W^s , кДж/моль	W^l , кДж/моль	W^s , кДж/моль	W^l , кДж/моль
Al	63,16	$-17,33 + 5,1 \cdot 10^{-3}T$	16,61	$-22,19 + 13,2 \cdot 10^{-3}T$
Ga	49,13	$13,6 - 3,47 \cdot 10^{-3}T$	6,41	-0,62
In	123,44	$47,9 - 14,11 \cdot 10^{-3}T$	67,42	$6,57 - 2,34 \cdot 10^{-3}T$
P	8,0	—	16,5	—
As	24,9	$-210,0 + 135,8 \cdot 10^{-3}T$	32,36	$-23,46 + 17,43 \cdot 10^{-3}T$
Sb	58,0	$13,77 + 6,75 \cdot 10^{-3}T$	52,13	$11,05 - 8,29 \cdot 10^{-3}T$
Au	70,41	$-81,87 + 43,0 \cdot 10^{-3}T$	106,6	$-22,038 + 4,27 \cdot 10^{-3}T$
Cu	206,09	$-49,86 + 30,09 \cdot 10^{-3}T$	120,66	$-30,8 + 32,1 \cdot 10^{-3}T$
Bi	125,47	$62,12 - 8,62 \cdot 10^{-3}T$	103,8	$23,02 - 6,24 \cdot 10^{-3}T$
Ag	154,14	$-33,11 + 31,94 \cdot 10^{-3}T$	126,63	$-23,02 + 29,8 \cdot 10^{-3}T$
Li	46,33	-9,72	52,72	-5,213
Sn	68,10	$34,09 - 6,28 \cdot 10^{-3}T$	44,62	$7,03 - 4,52 \cdot 10^{-3}T$
Zn	160,75	$17,91 + 2,77 \cdot 10^{-3}T$	71,76	-2,95
Pb	—	—	98,71	$36,75 - 17,08 \cdot 10^{-3}T$
Ni	—	—	131,4	-3,07

В приближении неидеального раствора основными соотношениями, описывающими равновесие между твердой и жидкой фазами, являются:

$$\ln k_A^0 = \ln \frac{x_A^s}{x_A^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(A)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}(A)} \right) + \ln \gamma_A^l - \ln \gamma_A^s, \quad (6.10)$$

$$\ln k_B^0 = \ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(B)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}(B)} \right) + \ln \gamma_B^l - \ln \gamma_B^s,$$

где k_A^0 и k_B^0 – равновесные коэффициенты распределения компонентов А и В соответственно в твердом и жидком растворах; x_i^s , x_i^l – атомные доли i -го

компонента в твердой и жидкой фазах соответственно; $\Delta H_{\text{пл(А)}}$ и $\Delta H_{\text{пл(В)}}$ – энтальпии плавления; $T_{\text{пл(А)}}$ и $T_{\text{пл(В)}}$ – температуры плавления компонентов А и В соответственно; γ_i^l и γ_i^s – коэффициенты активности i -го компонента в жидкой и твердой фазах. Выражая коэффициенты активности через параметры межатомного взаимодействия компонентов в твердой (W^s) и жидкой (W^l) фазах соответственно, с помощью (6.8) получаем соотношения, описывающие фазовые равновесия в двухкомпонентной системе в рамках модели регулярных растворов:

$$\begin{aligned}\ln \frac{x_A^s}{x_A^l} &= \frac{\Delta H_{\text{пл(А)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(А)}}} \right) + \frac{W^l (1 - x_A^l)^2}{RT} - \frac{W^s (1 - x_A^s)^2}{RT}, \\ \ln \frac{x_B^s}{x_B^l} &= \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл(В)}}} \right) + \frac{W^l (1 - x_B^l)^2}{RT} - \frac{W^s (1 - x_B^s)^2}{RT}.\end{aligned}\quad (6.11)$$

Систему уравнений (6.11) можно записать относительно температуры, учитывая, что $x_A + x_B = 1$ и $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta S_{\text{пл}} T_{\text{пл}}$:

$$\begin{aligned}T &= \frac{\Delta H_{\text{пл(А)}} + W^l (x_B^l)^2 - W^s (x_B^s)^2}{\Delta S_{\text{пл(А)}} + R \ln[(1 - x_B^s)/(1 - x_B^l)]}, \\ T &= \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}} + W^l (1 - x_B^l)^2 - W^s (1 - x_B^s)^2}{\Delta S_{\text{пл(В)}} + R \ln(x_B^s / x_B^l)}.\end{aligned}\quad (6.12)$$

6.3. Анализ линий ликвидуса и определение параметра взаимодействия компонентов в жидком растворе W^l

Вследствие малой растворимости примесей в твердых германии и кремнии можно при анализе линий ликвидуса считать, что в равновесии с жидким раствором находится кристаллическая фаза чистого полупроводникового компонента (кремния, германия), т. е. можно принять $x_B^s = 0$, $x_A^s = 1$. Тогда уравнения (6.12) принимают вид:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл(А)}} + W^l (x_B^l)^2}{\Delta S_{\text{пл(А)}} - R \ln(1 - x_B^l)}, \quad T = \frac{\Delta H_{\text{пл(В)}} + W^l (1 - x_B^l)^2 - W^s}{\Delta S_{\text{пл(В)}} + R \ln(x_B^s / x_B^l)}.\quad (6.13)$$

Уравнения (6.13) описывают линию ликвидуса в предположении регулярности жидкого раствора «полупроводник–примесь» в широком диапазоне составов от $x_B^l = 0$ до $x_B^l = x_{B(\text{эвт})}^l$, где $x_{B(\text{эвт})}^l$ – состав, соответствующий точке эвтектики.

Используя экспериментальные значения x_B^l , соответствующие линии ликвидуса на T - x -проекции диаграммы состояния, можно с помощью (6.13) рассчитать параметр взаимодействия компонентов в жидком растворе W^l для каждого из заданных условий (T, x_B^l) . В результате получим ряд значений W^l в определенном диапазоне $W_{\min}^l \dots W_{\max}^l$. Разброс значений параметра межатомного взаимодействия W^l зависит от точности определения состава x_B^l и температур на T - x -диаграмме состояния. Значение параметра W^l , обеспечивающее наилучшую сходимость экспериментальной и теоретически рассчитанной линий ликвидуса во всем интервале задаваемых составов x_B^l и температур, определяют, исходя из условия минимума СКО^(T) экспериментальных значений ($T_{\text{эксп}}$) от теоретических ($T_{\text{теор}}$), рассчитанных по уравнению (6.13):

$$\text{СКО}^{(T)} = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \sqrt{\sum_n \left[\frac{T_{\text{эксп}} - T_{\text{теор}}}{T_{\text{эксп}}} \right]^2}, \quad (6.14)$$

где n – число экспериментальных точек (значений температур), взятых из T - x -проекции диаграммы и используемых для расчетов.

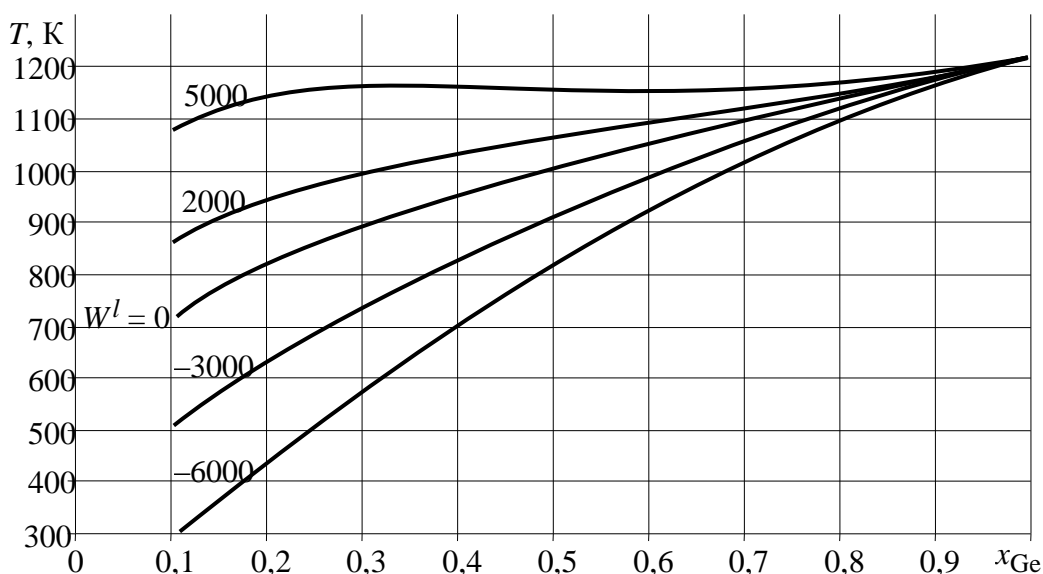


Рис. 6.5. Характер изменения линий ликвидуса в зависимости от значения параметра взаимодействия W^l для систем «германий–примесь»

Полученное таким образом значение параметра взаимодействия W^l является оптимальным в рамках используемой модели регулярного раствора.

Рассмотрим характер влияния знака и абсолютной величины параметра W^l на ход кривых ликвидуса с помощью рис. 6.5. Как видно из рисунка, с увеличением содержания примеси температура вдоль линий ликвидуса уменьшается более резко при отрицательных значениях W^l , при этом крутизна возрастает с ростом абсолютной величины W^l .

6.4. Определение параметра межатомного взаимодействия компонентов в твердом растворе W^s . Расчет линий солидуса и растворимости*

Для анализа кривых растворимости и солидуса на диаграммах «полупроводник (Si, Ge) – примесь» (рис. 6.4, а) воспользуемся общей системой уравнений (6.11).

Учитывая очень низкую растворимость примесей в германии и кремнии, можно в последнем слагаемом второго уравнения в (6.11) принять, что $1 - x_B^s = 1$. Тогда второе уравнение сводится к виду

$$\ln \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(B) - W^s}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{пл}}(B)}{R} + \frac{W^l (1 - x_B^l)^2}{RT}. \quad (6.15)$$

Уравнение (6.15) позволяет определить параметр взаимодействия компонентов в твердом растворе W^s для конкретно заданных условий (T , $x_{\text{эксп}}^l$, $x_{\text{эксп}}^s$). Таким образом, используя экспериментальные данные (T , $x_{\text{эксп}}^l$, $x_{\text{эксп}}^s$) из T - x -диаграммы, а также ранее рассчитанное значение параметра W^l , получаем ряд значений W^s в некотором интервале от W_{min}^s до W_{max}^s . Далее решаем задачу нахождения оптимального параметра W_{opt}^s в интервале $W_{\text{min}}^s \dots W_{\text{max}}^s$, с помощью которого по уравнению (6.15) можно было бы адекватно описать всю линию солидуса (растворимости) в заданном диапа-

* В термодинамике гетерогенных равновесий принято называть линией солидуса на T - x -проекциях диаграмм состояния такую линию, которая соответствует составам твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкой. Линия растворимости является продолжением линии солидуса, она определяет границы области твердых растворов, находящихся в равновесии с другими твердыми фазами, т. е. расположена ниже линий эвтектики или перитектики.

зоне температур на T - x -диаграмме. Для этой цели используем тот же метод корреляций, который применялся в предыдущем случае для определения параметра W^l .

Однако, учитывая узкие области растворов примесей в полупроводниках, в качестве условия оптимизации, в отличие от (6.14), выбираем минимум СКО $^{(x)}$ экспериментальных значений состава $x_{\text{эксп}}^s$ от теоретических $x_{\text{теор}}^s$, рассчитанных по уравнению (6.15) для различных W^s , задаваемых с разным шагом (в зависимости от требуемой точности) в ранее определенном интервале $W_{\text{min}}^s \dots W_{\text{max}}^s$:

$$\text{СКО}^{(x)} = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \sqrt{\sum_n \left[\frac{x_{\text{эксп}}^s - x_{\text{теор}}^s}{x_{\text{эксп}}^s} \right]^2}, \quad (6.16)$$

где n – число используемых для расчета точек (значений $x_{\text{эксп}}^s$), соответствующих линии солидуса (или растворимости) на крупномасштабной диаграмме (см. рис. 6.4, а).

Следует иметь в виду, что при выводе уравнений (6.10)–(6.15), описывающих термодинамическое равновесие жидких и твердых растворов, не учитывался эффект ионизации атомов растворяющейся в полупроводнике примеси (в виде дополнительной поправки к энтальпии смешения), а также тот факт, что температура плавления примеси в растворе незначительно отличается от температуры плавления чистого примесного компонента. В связи с этим значение W^s , полученное при оптимизации с помощью (6.16), может незначительно отличаться от реального.

Для большинства бинарных систем «полупроводник–примесь» параметр взаимодействия компонентов в твердом растворе W^s является положительным по знаку и весьма большим по абсолютной величине. Это является причиной очень низкой растворимости примесей в полупроводниках. По сравнению с твердыми растворами на основе металлических компонентов параметр W^s в полупроводниковых растворах на порядок больше. Такая разница в значениях параметра W^s для полупроводниковых и металлических систем приводит к существенным различиям характера растворимости в зависимости от температуры.

В металлических системах максимальная растворимость компонентов в твердых растворах наблюдается при температурах, близких к температуре эвтектики, в то время как в системах «полупроводник–примесь» отмечается ретроградный характер растворимости (или отрицательная растворимость), т. е. увеличению доли компонента в жидкой фазе соответствует уменьшение мольной доли того же компонента в твердой фазе при уменьшении температуры. При этом тенденция к ретроградной растворимости возрастает с увеличением W^s .

Вследствие низкой растворимости примеси в полупроводниках (Si, Ge, A^3B^5 , A^2B^6 и др.) равновесный коэффициент распределения примеси k_B^0 всегда меньше единицы и имеет очень малые значения ($10^{-2} \dots 10^{-5}$) [15].

6.5. Термодинамические представления об устойчивости фаз и явлении распада твердых растворов

Явление распада твердых растворов [16], [17] рассмотрим применительно к различным типам диаграмм состояния путем анализа концентрационных зависимостей энергии Гиббса $G_m = f(x)$. На рис. 6.6, *а* приведена T - x -проекция диаграммы состояния бинарной системы А–В с непрерывным рядом твердых растворов в условиях равновесия с жидкой фазой и областью распада при более низких температурах, называемой куполом распада. Зависимость свободной энергии от состава показана на рис. 6.6, *б* и *в* для двух температур. На рис. 6.6, *а* также показаны области стабильных (I), метастабильных (II) и неустойчивых (III) состояний твердых растворов.

Как видно из рисунка, при температуре $T = T_1$ во всем диапазоне составов от $x = 0$ до $x = 1$, в том числе при $x = x_0$, свободная энергия твердого раствора меньше энергии гетерогенной (механической) смеси. Следовательно, в этих условиях непрерывный твердый раствор является равновесной устойчивой фазой.

При более низкой температуре T_2 , попадающей в область распада, свободная энергия раствора увеличивается за счет уменьшения энтропийного члена (TS_m) и в некотором интервале составов ($x_P \dots x_M$) становится выше энергии Гиббса гетерогенной смеси двух растворов составов x_P и x_M (касательная к кривой $G_m = f(x)$ в точках x_P и x_M). Если твердый раствор состава x_0 охладить от температуры $T = T_1$ до $T = T_2$, то он становится пересыщенным, происходит так называемый разрыв растворимости.

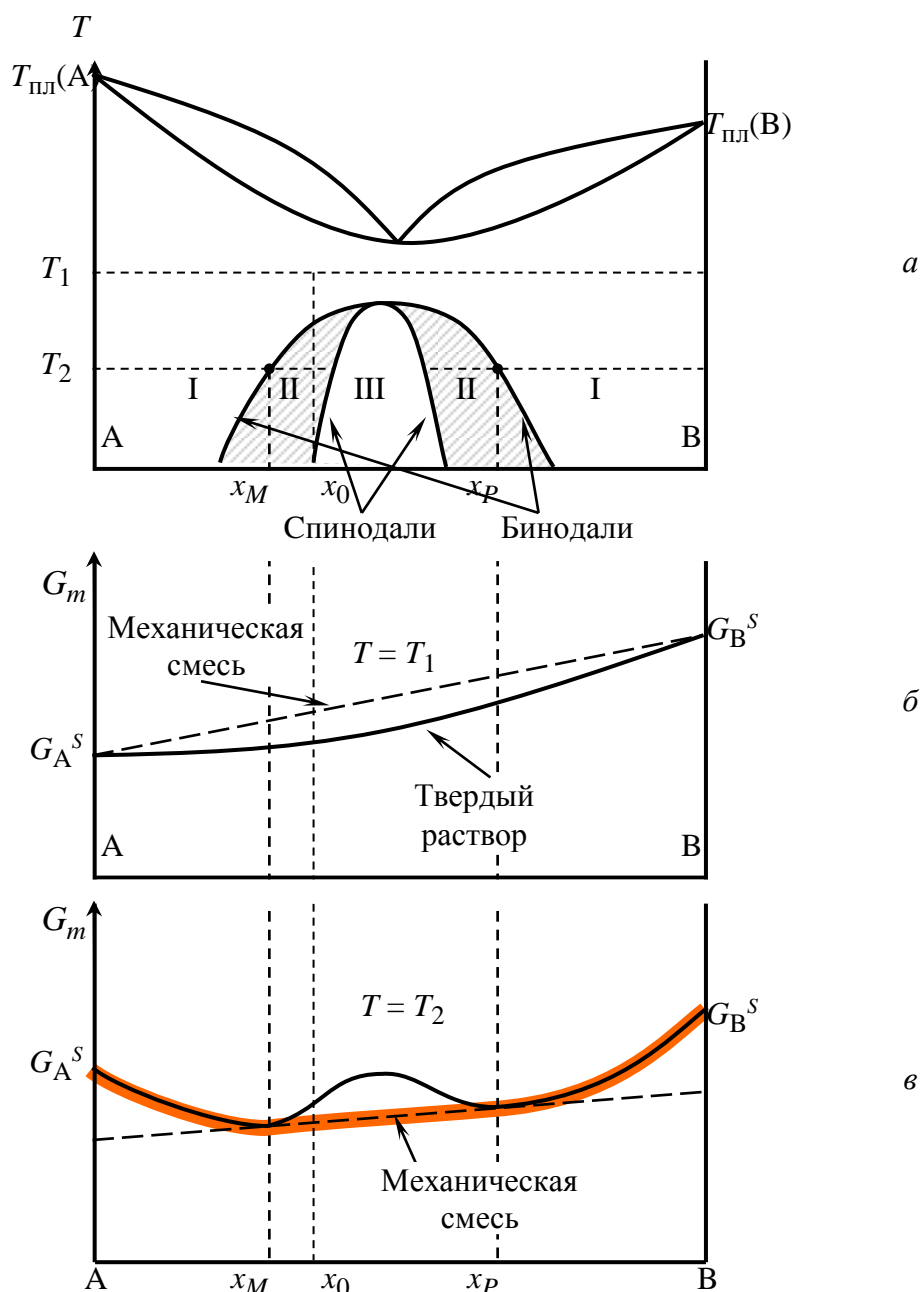


Рис. 6.6. T - x -проекция диаграммы состояния системы А–В (а) и концентрационные зависимости энергии Гиббса для температур: T_1 (б) и T_2 (в)

Пересыщенный раствор является термодинамически неравновесной фазой, которая стремится путем распада перейти в равновесное состояние с наименьшей свободной энергией. Пересыщенные твердые растворы могут распадаться как в процессе изготовления приборов (эпитаксиальное наращивание, диффузия, термообработка, формирование контактов и т. д.), так и в процессе их эксплуатации.

Распад твердых растворов может отмечаться и в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (диаграммы состоя-

ния эвтектического и перитектического типов). Явление распада для этих типов диаграмм следует рассматривать во всех случаях, когда наблюдается ретроградный характер линий солидуса и растворимости.

Для изучения явления распада твердых растворов в системах с ограниченной растворимостью компонентов рассмотрим сначала типичную для металлических систем диаграмму состояния эвтектического типа с твердыми растворами α и β на краях и ретроградным характером растворимости. При температуре T_1 раствор компонента В в А (α) состава x_0 соответствует однофазному равновесному состоянию. С переходом к более низким температурам, например, путем быстрого охлаждения (заковки), исходный раствор становится пересыщенным.

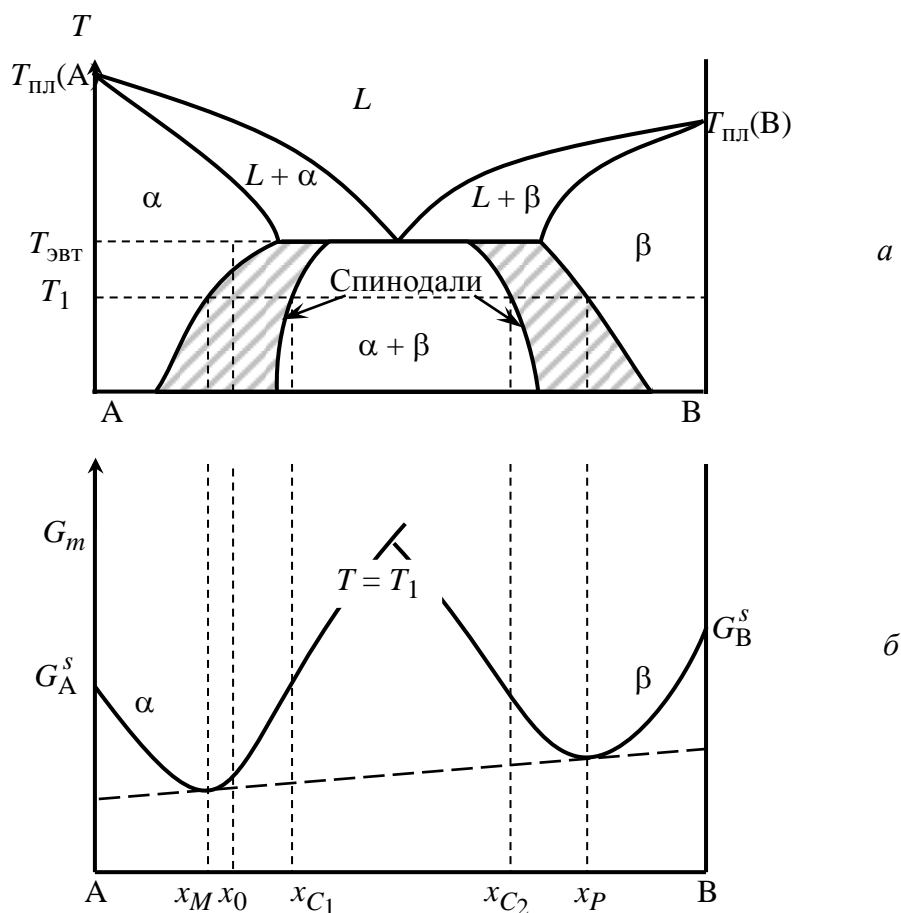


Рис. 6.7. T - x -проекция диаграммы состояния эвтектического типа (а) и концентрационные зависимости энергии твердых растворов α и β для температуры T_1 (б)

На рис. 6.7, б приведены концентрационные зависимости свободных энергий G_m (α) и G_m (β) при температуре T_1 для растворов α и β соответственно. Поскольку растворы α и β могут иметь различный тип кристаллической решетки и различный характер химической связи $G_m = f(x)$, кривые для

них строятся независимо друг от друга, в отличие от предыдущей диаграммы (рис. 6.6, б), с разрывом растворимости компонентов А и В в твердом растворе одного и того же типа. Линии $G_m(\alpha)$ и $G_m(\beta)$ могут пересекаться при более высоких значениях энергии Гиббса, чем показано на рис. 6.7, б.

Из рис. 6.6, в видно, что при температуре T_2 в области составов системы $x_M < x < x_P$ равновесной будет гетерогенная (механическая) смесь двух твердых растворов составов x_P и x_M , так как для смеси свободная энергия меньше, чем для каждого однофазного твердого раствора α и β в этой области составов. Поэтому если исходный твердый раствор, например состава x_0 , оказался при температуре T_2 , то в системе может произойти фазовое превращение (распад твердого раствора) в направлении снижения свободной энергии. Распад этого раствора возможен в процессе охлаждения (при недостаточно высоких скоростях охлаждения) или в условиях последующего нагрева и отжига его, например, при температуре T_2 .

Как уже отмечалось, для диаграмм состояния «полупроводник (Si, Ge) – примесь» (см. рис. 6.4, а) ретроградный характер растворимости примесей в полупроводнике наблюдается при более высоких температурах, чем для растворов α и β на диаграмме (рис. 6.7, а). Следовательно, для растворов примесей в германии и кремнии вопрос об устойчивости твердых растворов является актуальным уже при высоких температурах.

В работах Гиббса показано, что при распаде кристаллических фаз вероятность резкого изменения состава маловероятна, поэтому распад твердого раствора возможен только путем малых флуктуаций состава $x_0 \pm \Delta x$. Кроме того, распад твердого раствора может происходить по-разному в зависимости от состава исходного раствора и температуры. Различают 2 типа распада твердых растворов.

Для того чтобы понять особенности каждого из механизмов распада, обратимся к концентрационной зависимости свободной энергии $G_m = f(x)$ (см. рис. 6.6, в), фрагмент которой изображен на рис. 6.8, а в более крупном масштабе для растворов в области составов $x_M \dots x_P$.

Пусть состав исходного раствора соответствует точке K на кривой $G_m = f(x)$, которая находится ниже точки перегиба C_1 . Так как свободная энергия раствора в точке K больше, чем энергия механической смеси, т. е. $G_{m \text{ раств}} > G_{m \text{ мех.см}}$, то этот раствор неустойчив и в результате флуктуаций

состава может распасться на 2 раствора, близких по составу: $x_K - \Delta x$ (точка K_1) и $x_K + \Delta x$ (точка K_2). Свободная энергия смеси этих двух растворов будет соответствовать прямой линии, соединяющей точки K_1 и K_2 . Средняя энергия смеси $G_{K_{\text{ср}}}$ оказывается выше, чем свободная энергия исходного раствора G_K . Следовательно, для того чтобы исходный раствор состава x_K распался, необходимо затратить дополнительную энергию, т. е. для процесса распада $\Delta G_{\text{расп}} > 0$. Такой тип распада является активационным. Очевидно, что он вероятен для растворов, исходный состав которых находится в интервалах $x_M - x_{C_1}$ и $x_{C_2} - x_P$.

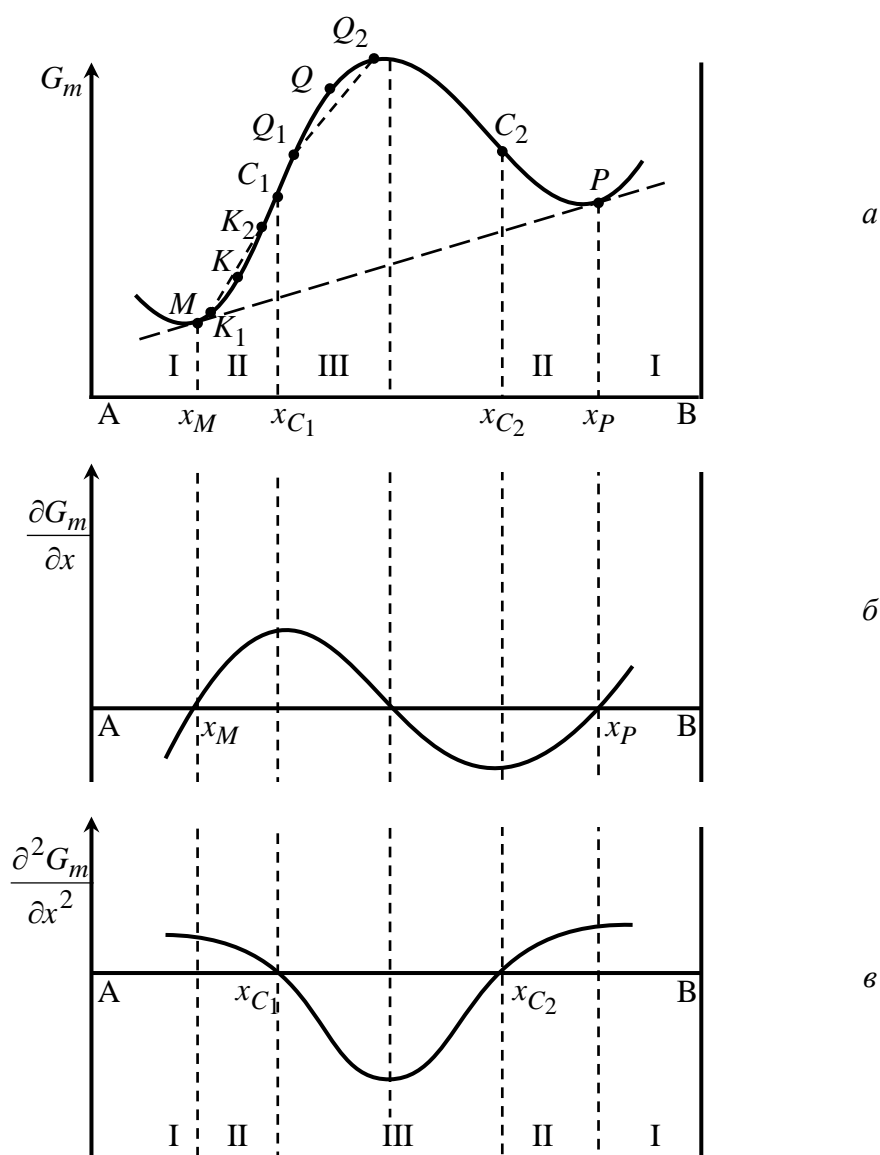


Рис. 6.8. Зависимость свободной энергии раствора (а), первой производной (б) и второй производной (в) от состава. На рисунке обозначены области: I – стабильных растворов (устойчивое состояние); II – метастабильных растворов (области бинодального распада); III – неустойчивых состояний (область спинодального распада)

Второй тип распада также поясним с помощью рис. 6.8, *a–в*. В качестве исходного раствора выберем раствор, состав которого соответствует точке Q , а энергия – $G_m(Q)$. За счет малых флуктуаций состава, как и в предыдущем случае, исходный раствор может распасться на 2 раствора с составами $x_Q - \Delta x$ (точка Q_1) и $x_Q + \Delta x$ (точка Q_2). Средняя энергия смеси этих двух растворов меньше энергии исходного раствора, т. е. процесс распада сопровождается понижением энергии ($\Delta G_{\text{расп}} < 0$). В этом случае не требуется преодоления энергетического барьера, поэтому распад может происходить самопроизвольно. Второй тип распада является, в отличие от первого, безактивационным.

Точки C_1 и C_2 являются точками перегиба кривой $G_m = f(x)$, в которых первая производная $\frac{\partial G_m}{\partial x}$ соответствует экстремуму, а вторая производная

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} = 0 \text{ (рис. 6.8, } a\text{–}в\text{)}. \text{ При переходе через точки } C_1 \text{ и } C_2 \text{ вторая производная}$$

меняет знак и становится в области составов $x_{C_1} \dots x_{C_2}$ отрицательной величиной. Проанализируем, при каких условиях происходит переход от безактивационного (спинодального) распада растворов к активационному (бинодальному).

Основу химической термодинамики фаз гетерогенных систем составляют принцип равновесия и условия устойчивости. Общий критерий равновесия термодинамических систем является следствием второго начала термодинамики и заключается в том, что в состоянии равновесия энтропия (в изолированной системе) или термодинамические потенциалы (в закрытых системах) имеют экстремальные значения при соответствующих параметрах состояния. Так, при постоянных температуре и давлении ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$) условию равновесия соответствует минимум свободной энергии Гиббса.

Общая теория термодинамической устойчивости фаз и гетерогенных систем была разработана Гиббсом относительно непрерывных изменений состояния. Основные положения этой теории с дополнительными разъяснениями изложены также в работах, в которых условия устойчивости анализируются относительно изменения одного из интенсивных параметров состояния системы (температура, давление, состав) при закреплении (постоянстве) других. В зависимости от выбора фиксированных параметров были сформулированы частные критерии термической, механической и химической (по отношению к диффузии) устойчивостей многокомпонентных фаз.

Согласно термодинамической теории устойчивости различают следующие виды устойчивости фазового состояния: стабильное, метастабильное, лабильное (абсолютно неустойчивое) и нейтральное^{*}. Остановимся на анализе видов устойчивости фаз относительно изменения их состава при фиксированных температуре и давлении.

Стабильное (равновесное) состояние в условиях $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ реализуется в том случае, когда энергия Гиббса имеет абсолютный минимум, необходимым и достаточным условием которого являются соотношения: $dG = 0$ и $d^2G > 0$. Равенство $dG = 0$ является необходимым условием экстремума, но не позволяет определить тип последнего (минимум или максимум). Достаточным условием строгого минимума свободной энергии является положительное значение ее второй производной, которое обеспечивает устойчивость равновесного состояния. Стабильное состояние устойчиво по отношению к конечным изменениям параметров состояния, а следовательно, к конечным скачкообразным изменениям состава Δx . Стабильное состояние фазы может быть единственным при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$.

Метастабильное состояние является устойчивым только по отношению к непрерывному и бесконечно малому изменению параметров состояния или к бесконечно малым делокализованным изменениям состава Δx , которые бесконечно близки к равновесному. Такие изменения состава Δx называют флуктуациями состава малой амплитуды, т. е. речь идет о флуктуациях, представляющих собой небольшие перегруппировки атомов, распределенных по всему объему фазы. Метастабильное состояние неустойчиво относительно конечных воздействий или к локализованным флуктуациям состава большой амплитуды. В этом случае имеются в виду большие флуктуации состава в ограниченных, очень малых областях объема фазы.

Типичным примером метастабильного состояния может служить переохлажденная жидкость или пересыщенный твердый раствор. Метастабильные фазы (пересыщенный раствор) неустойчивы относительно образования из них других макроскопических фаз, т. е. фаз больших размеров.

^{*} Понятие *нейтрального (безразличного)* состояния введено Дюгемом. Оно характеризуется нестрогим экстремумом термодинамических потенциалов. Нейтральное состояние реализуется при фазовых превращениях, протекающих при постоянных температуре, давлении и составе фаз, когда масса одних фаз увеличивается за счет массы других. Это состояние является граничным между устойчивым и неустойчивым состояниями. При $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ нейтральному состоянию фазы соответствуют условия соотношения $dG = 0$ и $d^2G = 0$.

Лабильное (абсолютно неустойчивое) состояние при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ характеризуется отрицательным значением второй производной свободной энергии $d^2G < 0$. В этом состоянии любые, в том числе бесконечно малые, изменения параметров состояния вызывают протекание процессов, стремящихся перевести систему в равновесное состояние. Фаза, неустойчивая к бесконечно малым изменениям состава, является абсолютно неустойчивой и, следовательно, не может реально существовать.

Таким образом, для растворов существуют 2 вида устойчивых состояний (стабильное и метастабильное), достаточным условием которых является неравенство $d^2G > 0$. Кроме того, для стабильного состояния необходимым также является выполнение условия $dG = 0$.

Механическими аналогами состояний, рассмотренных ранее, являются: шарик, лежащий на дне глубокой впадины (рис. 6.9, а), неглубокой лунки (рис. 6.9, б) и на вершине горки (рис. 6.9, в).

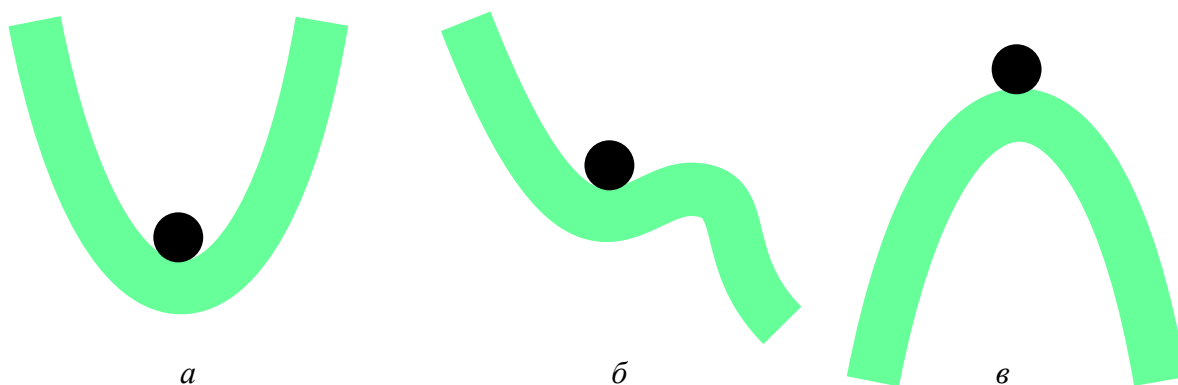


Рис. 6.9. Механический аналог стабильного (а), метастабильного (б) и лабильного (абсолютно неустойчивого) (в) состояний

Характеристика устойчивости состояния системы дает представление о реакции системы на те или иные внешние возмущения (флуктуации) при некоторых заданных интенсивных параметрах. Очевидно, во всех реальных системах всегда имеются хотя бы малые флуктуации параметров, в том числе состава.

6.6. Термодинамический анализ условий устойчивости фаз и распада растворов

Известно, что общий термодинамический критерий устойчивости фаз (равновесного состояния) при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ – это минимум энергии Гиббса, необходимым и достаточным условиями которого являются $dG = 0$ и

$d^2G > 0$. Запишем достаточное условие устойчивости в виде второй производной энергии Гиббса по числу молей i -го компонента:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} > 0$$

и, перейдя к молярным долям, получаем неравенство

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_i^2} \right)_{T,P} > 0. \quad (6.17)$$

Для двухкомпонентной системы принимаем за x молярную долю 2-го компонента, тогда молярная доля 1-го компонента $x_1 = 1 - x$ и соотношение (6.17) принимает вид

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0. \quad (6.18)$$

При условии $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ уравнение состояния системы имеет вид:

$$G_m = \sum_{i=1}^k \mu_i x_i = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2. \quad (6.19)$$

Дифференцируя (6.19) по x и учитывая, что $dx_1 = -dx_2$, получаем

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{T,P} = \mu_2 - \mu_1. \quad (6.20)$$

Тогда условие устойчивости фаз (6.18), учитывая (6.20), можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x} > 0. \quad (6.21)$$

Из уравнения Гиббса–Дюгема $\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0$ для двухкомпонентной системы выражаем взаимосвязь между частными производными $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ и $\frac{\partial \mu_2}{\partial x}$:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = -\frac{x}{1-x} \frac{\partial \mu_2}{\partial x}. \quad (6.22)$$

Подставляя (6.22) в (6.21), получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = \frac{1}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right). \quad (6.23)$$

Из (6.23) следует вывод, что для термодинамически устойчивого раствора увеличение молярной доли 2-го компонента ($x = x_2$) должно приводить к возрастанию его химического потенциала: $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right) > 0$.

Комбинируя (6.22) и (6.23), можно выразить условие устойчивости фаз через химический потенциал 1-го компонента:

$$\frac{1}{x} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{T,P} < 0. \quad (6.24)$$

Условия устойчивости фаз (6.17) и (6.24) имеют общий характер и справедливы для любых растворов.

Переходя к модели регулярного раствора, выразим химический потенциал 2-го компонента через параметр взаимодействия компонентов в растворе W :

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x + W(1-x)^2. \quad (6.25)$$

Подставляя (6.25) в (6.23) и дифференцируя, получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = -2W + \frac{RT}{x(1-x)}. \quad (6.26)$$

Тогда с учетом (6.18) и (6.26) условие устойчивости применительно к регулярным растворам выражается неравенством

$$-2W + \frac{RT}{x(1-x)} > 0. \quad (6.27)$$

Из (6.27) следует, что если параметр взаимодействия компонентов в растворе W имеет отрицательный знак (отрицательное отклонение раствора от идеального), то раствор является устойчивым при всех составах от $x = 0$ до $x = 1$. В случае положительного отклонения раствора от идеального ($W > 0$) условие устойчивости раствора выполняется только при

$$W < \frac{RT}{2x(1-x)}. \quad (6.28)$$

Если при положительном значении параметра взаимодействия неравенство (6.28) не выполняется, то $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0$. Раствор в этих условиях становится неустойчивым и распадается, а в случае жидкого раствора будет происходить его расслаивание.

Приравнявая вторую производную свободной энергии нулю, из (6.28) можно найти составы, при которых $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{T,P}$ меняет знак:

$$x_{C_{1,2}} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{2RT}{W}}}{2}. \quad (6.29)$$

Граничные составы x_{C_1} и x_{C_2} называются **спинодами**. Линии, описывающие зависимость этих составов (x_{C_1} и x_{C_2}) от температуры, вдоль которых $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{T,P} = 0$, называются **спинодалями** (см. рис. 6.6, а). Поскольку (6.18) и (6.27) являются критериями химической устойчивости фаз при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, то и полученное уравнение (6.29) часто называют уравнением химической спинодали.

Растворы, состав которых находится между спинодалями (в интервале $x_{C_1} \dots x_{C_2}$), являются неустойчивыми и могут спонтанно распадаться на новые фазы (см. рис. 6.6, а и 6.8, а), образуя двухфазную гетерогенную (механическую) смесь твердых растворов других составов. В связи с этим процесс развития флуктуаций состава таких неустойчивых растворов во времени называют спинодальным распадом.

Растворы, составы x которых относятся к промежуточным между составами стабильных (равновесных) растворов (x_M и x_P) и неустойчивых, т. е. $x_M < x < x_{C_1}$ и $x_P > x > x_{C_2}$, являются метастабильными. Как видно из

рис. 6.8, в, для них выполняется условие $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{T,P} > 0$. Состояние метастабильных растворов не является равновесным, однако в этом состоянии рас-

творы могут существовать бесконечно долго до тех пор, пока им не будет сообщена дополнительная энергия (например, путем нагрева), достаточная для фазового превращения (распада).

Линии, которые отделяют области метастабильных растворов от стабильных (равновесных) и ограничивают купол распада на T - x -диаграммах с непрерывным рядом твердых растворов (см. рис. 6.6, *a*), называются *бинодалями*.

Спинодали для систем с непрерывным рядом твердых растворов, показанных, например, на рис. 6.6, *a*, имеют всегда куполообразную форму, симметричную относительно состава $x = 0,5$.

Для диаграмм состояния с ограниченной растворимостью компонентов (см. рис. 6.7, *a*) спинодали рассчитывают также по уравнению (6.29), но отдельно для каждого из растворов α и β . Растворы α и β , как правило, имеют различные физико-химические характеристики, поэтому и параметры взаимодействия компонентов в них W^α и W^β также различны. При расчете спинодали для раствора α следует использовать знак « $-$ » перед квадратным корнем в уравнении (6.29), а для раствора β – знак « $+$ ». В отличие от диаграмм с непрерывными растворами, ветви спинодалей для растворов α и β не сливаются и могут быть несимметричными, общий вид спинодалей в данном случае имеет не куполообразную, а воронкообразную форму (см. рис. 6.7, *a*).

7. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ

Адсорбция – поглощение (точнее – концентрирование) каких-либо компонентов из объема гомогенных сопредельных фаз на поверхности раздела этих фаз. Адсорбированные молекулы взаимодействуют с молекулами или атомами поверхности и снижают как свободную поверхностную энергию конденсированной фазы, так и суммарную энергию системы. Поэтому адсорбция – самопроизвольный процесс, происходящий с выделением тепла; процесс, обратный адсорбции, называют десорбцией. Часто встречается и очень похожий термин «абсорбция». Отличие в том, что адсорбция происходит на поверхности конденсированной фазы, а абсорбция – в ее объеме.

Адсорбент – вещество, на котором происходит адсорбция. Адсорбатом называют уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента, а адсорбтивом – еще не адсорбированное.

Обычно выделяют 2 предельных случая адсорбции: адсорбцию химическую, или хемосорбцию, и физическую, или физадсорбцию. Типичная хемо-

сорбция – это химическая реакция между адсорбатом и поверхностными атомами или группами атомов адсорбента, при которой молекула адсорбата отдает или получает от поверхности электрон (гомолитические реакции) или электронную пару (гетеролитические реакции). При этом молекула адсорбата диссоциирует на радикалы или отдельные атомы. В результате хемосорбированные молекулы теряют индивидуальность и обычно могут десорбироваться только в виде продуктов реакции.

Типичная физадсорбция осуществляется только за счет сил межмолекулярного взаимодействия без переноса или обобществления электронов. Молекулы адсорбата сохраняют индивидуальность, десорбируются в том же виде, обычно не способны к внутримолекулярному изотопному обмену, поэтому физадсорбцию часто называют молекулярной адсорбцией [18], [19].

В общем виде величина адсорбции компонента a может быть выражена как функция $a = f(P, T, \sum \zeta_i)$, где $\sum \zeta_i$ – остальные параметры, которые для каждой конкретной пары «адсорбент–адсорбат» остаются постоянными и далее для упрощения не записываются. Уравнение $a = f(P, T)$ для однокомпонентной адсорбции называют термическим уравнением однокомпонентной адсорбции. Эта функция определяет некоторую поверхность в пространстве P – T – a ; сечение этой поверхности плоскостью, проведенной при $T = \text{const}$, называют изотермой адсорбции. Давление в физадсорбции обычно задается в нормированном виде как P/P_0 , где P_0 – давление насыщенных паров адсорбтива при данной температуре T .

7.1. Изотермы адсорбции

Большинство изотерм физической адсорбции можно отнести к одному из пяти типов, от I до V, по классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (рис. 7.1) [20], [21].

Для первого типа рост величины физической адсорбции прекращается уже при малых или средних относительных давлениях, возрастание химической адсорбции обычно становится столь малым, что во многих случаях оно едва превышает ошибки экспериментальных измерений. Такие формы изотермы для обоих видов адсорбции имеют принципиально различную природу. Для физической адсорбции форма обусловлена полным заполнением микропор и может соответствовать более чем монослойному покрытию; для химической адсорбции – завершением образования монослоя. Второй тип изотерм соответствует полимолекулярной адсорбции. При увеличении давления

изотерма асимптотически приближается к прямой $P/P_0 = 1$. В начальной ее части изотерма имеет выпуклую форму, так как взаимодействие адсорбата с адсорбентом достаточно велико. Если энергия взаимодействия мала, то адсорбция на непористых адсорбентах описывается типом III изотермы вогнутой формы. Типы IV и V аналогичны типам II и III по форме их начального участка, однако в средней части они имеют так называемый сорбционный гистерезис, нижняя ветвь которого соответствует величинам адсорбции, полученным при возрастании давления, верхняя ветвь – при уменьшении давления. Кроме того, при приближении прямой $P/P_0 = 1$ величина адсорбции перестает возрастать, и изотерма подходит к этой прямой под некоторым конечным углом. Обе эти особенности связаны с наличием пор в адсорбенте.

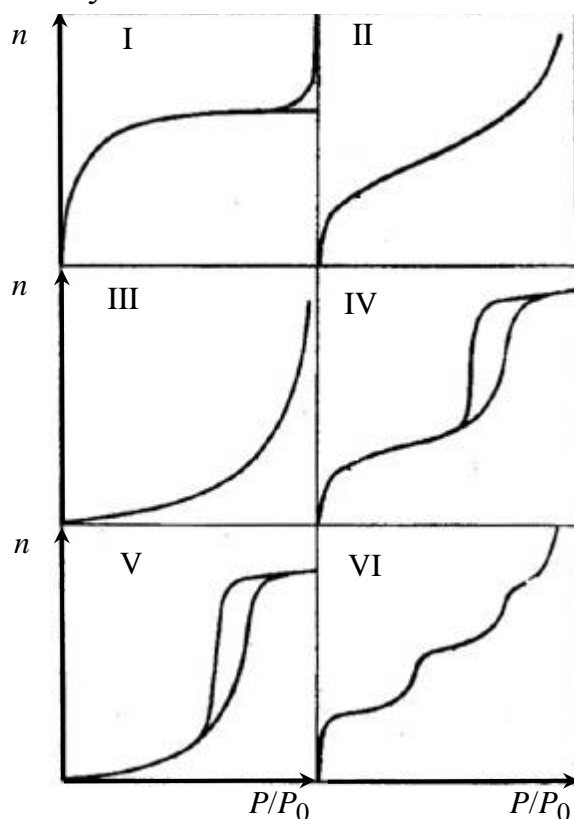


Рис. 7.1. Пять типов изотерм адсорбции (I–V) по классификации Брунауэра, Демингов, Теллера и ступенчатая изотерма (VI)

В дополнение к этим пяти типам С. Грег и К. Синг предложили выделить тип VI изотерм, имеющих ступенчатую форму (рис 7.1). Они получаются обычно для непористых адсорбентов с энергетически однородной поверхностью [22].

Если адсорбция газа твердым телом описывается изотермой типа II (рис. 7.1), это указывает на то, что твердое тело является непористым, а изотерма типа IV характеризует его как мезопористое. Из обоих типов изотерм можно рассчитать удельную поверхность образца. Изотермы типа IV позволяют также оценить распределение пор по размерам. Изотермы типа I характерны для микропористых адсорбентов, для которых понятие «удельная поверхность» не имеет физического смысла. Из изотерм такого типа можно определить лишь общий объем микропор; оценить распределение пор по размерам для таких адсорбентов можно лишь весьма грубо. Изотермы типов III и V характерны для систем с очень слабым взаимодействием «адсорбент–адсорбат» и встречаются они реже, чем изотермы трех других типов. Изотермы типа III наблюдаются для непористых тел, а изотермы типа V указывают на наличие

пористости; они редко используются как для определения удельной поверхности, так и для изучения пористой структуры.

Изучение пористой структуры мезопористых твердых тел тесно связано с интерпретацией типа IV изотерм адсорбции, где присутствует петля гистерезиса (рис. 7.2). При этом величина адсорбированного газа-адсорбата для десорбционной ветви всегда больше, чем для адсорбционной петли при любом парциальном давлении газа-адсорбата.

Интерпретируя данный тип изотерм, можно с приемлемой точностью оценить удельную поверхность и получить приблизительную характеристику распределения пор по размерам.

Исходя из термодинамических соотношений, У. Томсон пришел к выводу, что равновесное давление пара P над вогнутым мениском жидкости должно быть меньше, чем давление насыщенного пара P_0 над плоской поверхностью жидкости при той же температуре. Это означает, что в порах твердого тела пар способен конденсироваться в жидкость, даже если его относительное парциальное давление меньше единицы [21].

Выведенное У. Томсоном уравнение было модифицировано другими исследователями и впоследствии стало уравнением капиллярной конденсации:

$$\ln(P/P_0) = -\frac{2\gamma V_L}{r_m RT},$$

где P/P_0 – относительное парциальное давление пара, находящегося в равновесии с мениском, имеющим радиус кривизны r_m ; γ и V_L – поверхностное натяжение и молярный объем жидкого адсорбтива соответственно; R и T применяются в их обычном значении.

Модель Р. Зигмонди, которой наиболее широко пользуются и сегодня, подразумевает, что в начальной части изотермы адсорбция ограничена лишь образованием тонкого слоя на стенках пор. Точка начала различия изотерм адсорбции и десорбции (основание петли гистерезиса, точка Г, рис. 7.2) соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. По мере возрастания давления заполняются все более широкие поры, пока, нако-

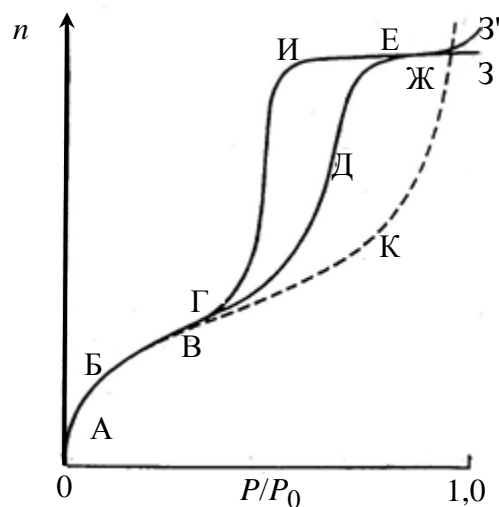


Рис. 7.2. Изотерма адсорбции типа IV. Изотерма адсорбции типа II показана штриховой кривой АБВК

нец, при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом. Следуя Зигмонди, все исследователи допускали, что поры имеют цилиндрическую форму и что краевой угол равен нулю, так что мениск является полусферическим. В этом случае средний радиус кривизны r_m равен радиусу поры за вычетом толщины адсорбционной пленки на ее стенках. Применяя уравнение Кельвина, можно вычислить по точке основания петли гистерезиса минимальный радиус пор, в которых наблюдается капиллярная конденсация. Многолетняя практика показала, что этот минимальный радиус зависит от природы изучаемого образца, однако он редко бывает меньше ~ 1 нм [21].

Если заполнение всех пор жидким адсорбатом заканчивается в области ЕЖЗ (рис. 7.2), адсорбированное количество, соответствующее этой области и выраженное в виде объема жидкости (имеющей плотность нормальной жидкости), должно быть одинаковым для всех адсорбтивов на данном пористом теле. Это правило, установленное много лет назад Л. В. Гурвичем, получило известность как правило Гурвича. В последующих работах было показано, что оно обычно выполняется для систем, дающих изотермы типа IV, в пределах нескольких процентов, что убедительно свидетельствует в пользу теории капиллярной конденсации в таких системах [21].

С помощью уравнения Кельвина было предложено несколько методов вычисления распределения пор по размерам, в которых учитывается адсорбционный вклад. Все они требуют введения на той или иной стадии допущений о модели пор. Без этого обходится разве что так называемый безмодельный метод Брунауэра и соавторов [23].

Во всех методах процедура расчетов предполагает воображаемое освобождение пор при ступенчатом снижении относительного давления, начиная от той точки изотермы десорбции, которая соответствует полностью заполненной мезопористой системе. Ступени можно выбирать так, чтобы они соответствовали последовательным точкам на экспериментальной изотерме. На практике десорбционный процесс удобнее разделить на ряд одинаковых ступеней либо относительного давления, либо радиуса пор, который является функцией относительного давления. Количество адсорбата, теряемого адсорбентом на каждой ступени i , следует пересчитать в объемы жидкости dv_i (используя плотность нормальной жидкости). В некоторых методах этот пересчет проводится на заключительной стадии расчетов, но для большей наглядности лучше это сделать в самом начале.

Последующий расчет состоит в следующем:

а) вычисление вклада δv_f , обусловленного уменьшением адсорбционной пленки, что позволяет по разности $\delta v_i - \delta v_f$ определить объем коры δv_k (радиус мениска жидкости в поре), относящейся к среднему ее радиусу $r_{кр}$;

б) пересчет объема коры в соответствующий объем поры δv_p и радиуса коры в соответствующий средний радиус поры r_p .

Таблица 7.1

Модели, описывающие адсорбцию

Модель	Допущения	Условия выполняемости	Уравнение
Модель Генри	1. Любая соударяющаяся с поверхностью молекула адсорбируется на ней независимо от наличия на поверхности других молекул. 2. Изотерма Генри должна описывать экспериментальные данные, полученные при малых заполнениях на однородных поверхностях	1. Очень малые концентрации адсорбированных молекул, когда почти каждая молекула попадает на свободное место и вероятность ее попадания на занятое место ничтожно мала. 2. Малые давления	$a = KP$, где a – величина адсорбции, K – константа, P – давление
Модель Лэнгмюра	1. Однородность поверхности. 2. Отсутствует взаимодействие адсорбированных молекул. 3. Адсорбция происходит лишь на свободных участках поверхности	Малые давления (до 0,1)	$a = a_m \frac{KP}{1 + KP}$, где a – величина адсорбции, a_m – емкость монослоя, K – константа, P – давление
Модель БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер)	1. Полимолекулярная адсорбция. 2. Однородность поверхности. 3. Отсутствие взаимодействия адсорбированных молекул вдоль поверхности	Интервал относительных давлений газа 0,05...0,350	$V = \frac{1}{1 - P/P_0} \times \frac{V_m C \cdot P/P_0}{1 + P/P_0(C - 1)}$

Оба этапа (а и б) требуют обращения к конкретной модели пор. Обычно, чтобы упростить расчеты, выбирают модель цилиндрических пор; однако все чаще используется и модель щелевидных пор, особенно если рассматривается система, состоящая из пластинчатых частиц.

В табл. 7.1 представлены некоторые из моделей, описывающих адсорбцию, их допущения и границы применимости [19].

7.2. Классификация пористых материалов

Пористые тела по своей структуре делятся на 2 основных типа: корпускулярные и губчатые [19]. Корпускулярные пористые тела состоят из слипшихся или сросшихся частиц разной формы и размера, и порами являются

промежутки между этими частицами. В губчатых телах невозможно выделить отдельные первичные частицы, поры в них представляют сеть каналов и полостей различной формы и переменного сечения. Последующие исследования показали, что имеются смешанные корпускулярно-губчатые (в первичных частицах тонкие поры губчатого строения) и губчато-корпускулярные (в крупных полостях губчатых систем отложения мелких частиц) тела. Первичными морфологическими характеристиками корпускулярного пористого тела являются форма и размер первичных частиц, способ и плотности их упаковки, степень срастания частиц друг с другом; для губчатых систем – форма и размер полостей и их пространственное распределение, форма, размер и число каналов, соединяющих друг с другом эти полости. Именно эти характеристики определяют все вторичные свойства – геометрические и физические.

Независимо от строения пористых систем, большое значение имеет размер пор в них. Выделяются 3 основных типа пор: микропоры имеют размер менее 2 нм, мезопоры – в интервале 2...50 нм, макропоры – свыше 50 нм [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

Из-за ограниченного объема пособия авторы были вынуждены опустить или максимально сжать многие важные вопросы физической химии. В связи с этим особое значение придается работе со списком 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

1. Глазов В. М. Основы физической химии: учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1981.
2. Барыбин А. А. Электроника и микроэлектроника. Физико-химические основы. М.: Академия, 2005.
3. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справ. М.: Наука, 1979.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
5. 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.
6. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
7. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами: учеб. для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высш. шк., 1993.
8. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений АВ. М.: Наука, 1975.
9. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая и др. М.: Наука, 1975.
10. Зломанов В. П., Новоселова А. В. *P-T*-диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987.
11. Левинский Ю. В. *P-T*-диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Металлургия, 1990.
12. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк., 1982.
13. Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии. М.: МИСИС, 1995.
14. Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988.
15. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учеб. пособие. М.: Металлургия, 1993.
16. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967.
17. Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1977.
18. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.
19. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука; Сиб. отдел. РАН, 1999.
20. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948.
21. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование. Лаб. практикум / О. А. Александрова, А. Н. Алешин, Е. В. Мараева и др.; под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой / СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015.
22. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
23. Brunauer S., Mikhail R. Sh., Bodor E. E. Pore structure analysis without a pore shape model // J. of Colloid and Interface Science. 1967. Vol. 24. P. 451.
24. IUPAC Manual of Symbols and Terminology // Pure Appl. Chem. 1972. Vol. 31. P. 578.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	4
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. P_{B_2} - T - x -диаграммы и их применение для определения термодинамических условий получения фазы АВ с заданными свойствами	19
2.5. Определение природы доминирующих дефектов в некоторых соединениях АВ.....	23
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ ТИПОМ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ.....	26
3.1. Термодинамический анализ физико-химического процесса.....	27
3.2. Термодинамический анализ равновесия собственных точечных дефектов и носителей заряда в полупроводниковых фазах переменного состава	29
3.3. Анализ синтеза соединения АВ из газообразных компонентов	30
4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ	42
4.1. Общие условия фазового равновесия в гетерогенных системах	43
4.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.....	45
4.3. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах	51
4.4. Модель идеального раствора. Термодинамические модели реальных растворов.....	66
4.5. Модель регулярного раствора.....	68
4.6. Развитие модели регулярных растворов.....	71
5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ	73

5.1. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой и твердой фазах	74
5.2. Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов.....	79
5.3. Диаграммы состояния с химическим соединением.....	86
6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.....	90
6.1. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах	90
6.2. Общие сведения о фазовых диаграммах состояния «полупроводник–примесь»	95
6.3. Анализ линий ликвидуса и определение параметра взаимодействия компонентов в жидком растворе W^l	99
6.4. Определение параметра межатомного взаимодействия компонентов в твердом растворе W^s . Расчет линий солидуса и растворимости	101
6.5. Термодинамические представления об устойчивости фаз и явлении распада твердых растворов	103
6.6. Термодинамический анализ условий устойчивости фаз и распада растворов.....	110
7. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ.....	114
7.1. Изотермы адсорбции.....	115
7.2. Классификация пористых материалов.....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121

Максимов Александр Иванович,
Александрова Ольга Анатольевна,
Мараева Евгения Владимировна

**Физико-химические основы технологии изделий
электроники и нанoeлектроники**

Учебное пособие

Редактор Н. В. Кузнецова

Подписано в печать 20.12.18. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 7,75.
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 95 экз. Заказ 196.

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