

УДК 621.315.592

©1995 г.

## ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.П.Регель, В.М.Глазов\*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

\*Московский государственный институт электронной техники

(технический университет),

103498, Москва, Россия

(Получена 21 октября 1994 г. Принята 8 ноября 1994 г.)

Сформулирована концепция аддитивного вклада в энтропию плавления полупроводников эффектов от изменения при переходе из твердого состояния в жидкое в трех подсистемах — атомной, подсистеме осцилляторов и электронной, в связи с чем энтропию плавления предложено считать суммой трех составляющих — позиционной, колебательной и электронной:

$$\Delta S_m = \Delta S_{pos} + \Delta S_{vib} + \Delta S_{el}.$$

Рассмотрены возможности независимой оценки каждой из составляющих.

Последовательные расчеты и независимые оценки составляющих энтропии плавления показали, что отмеченные три составляющие практически адекватно описывают энтропию плавления полупроводников.

При оценке позиционной составляющей энтропии плавления учтены эффект послеплавления, а в случае полупроводниковых соединений и степень диссоциации их при фазовом переходе кристалл-расплав.

Для оценки колебательной составляющей рассмотрена возможность использования экспериментальных данных по вязкости и скорости распространения ультразвука. Получены соответствующие аналитические выражения. Последовательно обоснована реальность вклада изменений в электронной подсистеме в общую энтропию плавления. Показано, что у полупроводников, плавящихся по типу полупроводник-металл, электронная составляющая представляет собой достаточно значительную величину, достигающую 40–70% от общей энтропии плавления.

Рассмотрены и сопоставлены различные методы оценки вклада изменений состояний электронной подсистемы ковалентных кристаллов в энтропию их плавления. В числе известных ранее рассмотрен метод оценки электронной составляющей энтропии плавления, основанной на том, что изменения характера химической связи при плавлении по типу полупроводник-металл приводят к необходимости при описании поведения электронов переходить от статистики Максвелла-Больцмана к статистике Ферми-Дирака. На основе этого подхода получены аналитические выражения, позволяющие рассчитать электронную составляющую энтропии плавления. Описанный подход и полученные соотношения позволили оценить изменение эффективных масс электронов и их подвижности в процессе фазового перехода кристалл-расплав на основе данных об электронной составляющей энтропии. Расчеты электропроводности на основе полученных

данных по подвижности показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Это обстоятельство, а также хорошее согласие величин электронной составляющей энтропии плавления, полученных различными методами, включая метод, основанный на использовании опытных данных по термоэлектрическим эффектам на границе раздела твердой и жидкой фаз, указывает на то, что вклад изменений состояния электронной подсистемы ковалентных кристаллов в процессе фазового перехода кристалл-расплав является его физически реальной и весьма важной характеристикой.

Явление плавления присуще любому кристаллическому веществу независимо от особенностей межатомного взаимодействия последнего. Однако очевидная общность этого явления для различных видов веществ не исключает многообразия в способах их перехода из твердого состояния в жидкое.

Общность явления плавления для всех типов кристаллов и образующихся из них жидкостей заключается в том, что независимо от физико-химической природы сосуществующих в точке фазового перехода конденсированных фаз при плавлении исчезает характерное для кристаллической фазы регулярное повторение решеточных позиций во всех трех измерениях пространства. Таким образом, любой подход к описанию процесса плавления в обязательном порядке должен учитывать факт позиционного разупорядочения при переходе от кристаллического состояния к жидкому. Эта особенность процесса плавления выделяет среди прочих термодинамических параметров энтропию плавления, которая по своей сути является термодинамической функцией, отражающей изменение степени порядка в системе.

Развитие той или иной модели фазового перехода кристалл-расплав приобретает смысл только в случае удовлетворительного описания энтропии плавления, рассчитываемого из экспериментальных данных.

Настоящая статья посвящена рассмотрению проблемы энтропии плавления полупроводников, для которых характерны принципиально различные типы перехода из твердого состояния в жидкое, связанные с наличием или отсутствием кардинальных изменений характера межатомного взаимодействия при переходе от кристаллического состояния к жидкому. Уже одно это обстоятельство приводит к мысли, что позиционное разупорядочение, будучи общим для всех веществ, не может служить единственным источником роста энтропии при плавлении, и частные особенности плавления различных веществ определяются именно дополнительными источниками возрастания энтропии при фазовом переходе кристалл-расплав. Вопрос об особенностях энтропии плавления полупроводников был поставлен в работах А.Р.Регеля [1,2]. Впоследствии А.Р.Регель неоднократно возвращался к этому вопросу. В середине 80-х годов он получил от западных коллег предложение представить статью в юбилейный сборник, посвященный 80-летию со дня рождения профессора Н.Ф.Мотта. После непродолжительного обсуждения этого вопроса было принято решение — в сборник Н.Ф.Мотта дать статью, посвященную электронной составляющей энтропии плавления полупроводников [3]. Позднее расширенный вариант этой статьи был опубликован на русском языке [4]. Тогда же профессором А.Р.Регелем была высказана мысль о необходимости написания обзорной статьи, посвященной энтропии плавления полупроводников, в которой были бы отражены особенности, связан-

ные с различными типами плавления полупроводников. Впоследствии этот вопрос неоднократно обсуждался нами, однако при жизни проф. А.Р.Регеля вопрос так и не был решен. Данная статья в определенной степени его решает.

## 1. Энтропия плавления полупроводников как аддитивная функция механизмов разупорядочения различных подсистем (атомной, электронной, системы осцилляторов полупроводникового кристалла)

Я.И.Френкель [5] и Н.Ф.Мотт [6] при оценке теплот фазового перехода статистическими методами исходили из того, что жидкость, так же как и твердое тело, представляет собой систему осцилляторов с той лишь разницей, что положение равновесия этих осцилляторов в жидкости распределено хаотично. Основанием для такого приближения служили многие экспериментальные факты, указывающие на схожесть строения жидкостей и твердых тел вблизи температуры плавления. Колебательный спектр кристалла и расплава при температуре плавления согласно представлению Френкеля и Мотта хорошо аппроксимируются эйнштейновским приближением, поскольку при этом, как правило, выполняется условие  $kT \gg h\nu$ . Процесс плавления с точки зрения изменения вида колебательного спектра в атомной подсистеме характеризуется снижением максимальной частоты колебаний частиц за счет ослабления сил сцепления при переходе из твердого состояния в жидкое. В этом случае основным параметром модели является характеристическая частота, и форма представления статистической суммы для каждой фазы существенно упрощается. Результатом такого подхода к расчету энтропии плавления явилось следующее выражение [6]:

$$\Delta S_m = 2R \ln(\nu_s/\nu_L), \quad (1)$$

где  $\nu_s$  и  $\nu_L$  — характеристические частоты колебания частиц в кристалле и расплаве соответственно;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Данная модель плавления предполагает, что единственной причиной изменения энтропии в точке плавления является изменение характера вибрационного спектра. Это позволило Мотту связать изменение энтропии при плавлении с соответствующими изменениями электропроводности и получить широко известное выражение

$$\sigma_L/\sigma_s = \exp(-80\Delta S_m), \quad (2)$$

где  $\sigma_s$  и  $\sigma_L$  — электропроводности кристалла и расплава соответственно,  $\Delta S_m$  выражена в энтропийных единицах кал/моль·К.

Многочисленные проверки формулы (2) показали, что в ряде случаев наблюдаются заметные расхождения между расчетными и экспериментальными данными. В работах А.Р.Регеля [1,2] было показано, что формуле (2) следуют так называемые «хорошие» металлы, отличающиеся примерно одинаковыми значениями энтропии плавления (около двух энтропийных единиц). В то же время полуметаллы — галлий, сурьма, висмут, отличающиеся повышенными значениями энтропий плавления (около пяти энтропийных единиц), характеризуются аномалиями в изменении физических свойств при плавлении.

Для этих веществ, как известно, плавление сопровождается заметным возрастанием координационного числа и усилением «металлизации связей». Последнее обстоятельство непосредственно проявляется в повышении электропроводности галлия, сурьмы и висмута при плавлении. Формула (3) при этом не дает даже косвенного указания на направление изменения электрических свойств при их плавлении. Еще более разительная картина наблюдается у полупроводников германия и кремния, плавление которых сопровождается кардинальными изменениями структуры ближнего порядка и характера межатомных связей. При этом они отличаются аномально большими значениями энтропии плавления (около семи энтропийных единиц). Отмеченные факты указывают на то обстоятельство, что энтропия плавления, помимо структурной разупорядоченности и изменений колебательного спектра частиц при плавлении, отражает также сопровождающие этот процесс изменения характера межатомной связи, а последние, как известно, тесно связаны с изменениями состояния электронной подсистемы.

Еще более наглядно этот вывод следует из анализа характера зависимости энтропии плавления простых тел от порядкового номера соответствующих элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева, представленной на рис. 1 по данным работ [7,8].

Особенности этой зависимости указывают на то обстоятельство, что повышенными значениями энтропии плавления отличаются как раз те вещества, плавление которых сопровождается заметными изменениями структуры ближнего порядка и характера межатомной связи. Это означает, что изменения, происходящие в спектре колебаний атомов при фазовом переходе кристалл-расплав, вносят лишь опре-

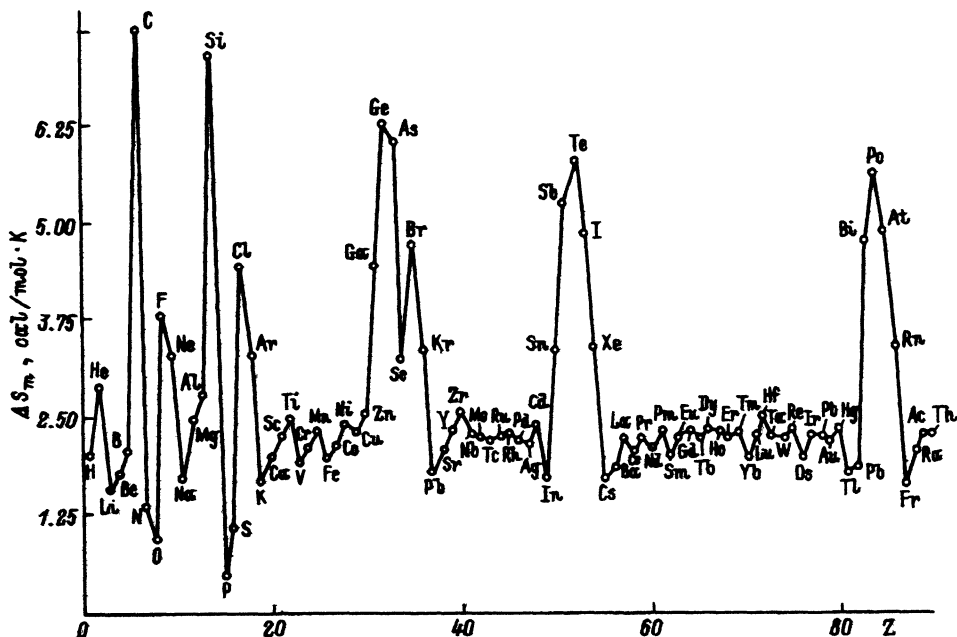


Рис. 1. Зависимость энтропии плавления простых тел от порядкового номера элемента в периодической таблице Д.И. Менделеева.

деленную часть величину энтропии плавления, и эта часть даже в сумме с позиционной составляющей, обусловленной структурным разупорядочением, в целом ряде случаев не позволяет получить полную энтропию плавления таких кристаллов. Сопоставление наблюдаемой картины с имеющимися данными об изменении электрических свойств  $[\text{9}^{\text{--}}\text{11}]$  указывает на четко выраженную корреляцию. Таким образом, из рассмотрения энтропий плавления простых веществ в связи с периодическим законом Д.И. Менделеева вытекает совершенно строгая закономерность: все вещества, изменяющие при плавлении тип межатомной связи, отличаются повышенными значениями энтропии плавления. Все остальные простые вещества имеют невысокие значения энтропий плавления (в пределах 0.6–3 э.е.).

У этой группы веществ абсолютные значения энтропий плавления связаны с различиями в спектрах колебания частиц в твердой и жидкой фазе, а также с изменениями концентраций вакансий при плавлении.

И то и другое определяется электронной конфигурацией частиц и концентрацией свободных электронов, что в конечном итоге обуславливает тонкие различия в энтропиях плавления. Что касается термодинамических характеристик процесса плавления химических соединений и, в частности, полупроводниковых соединений, то принцип химической аналогии с учетом представлений об электронных аналогах и вторичной периодичности проявляется в полной мере.

В табл. 1 приведены значения температур, теплот и энтропий плавления полупроводниковых соединений различных структурных групп. Большинство данных, приведенных в этой таблице, взяты из монографии  $[\text{8}]$ , в которой суммированы данные многих оригинальных работ. Представленные в табл. 1 результаты дополнены данными наших более поздних исследований  $[\text{12}^{\text{--}}\text{19}]$ . Из анализа этих данных следует, что значительные величины теплот и энтропий плавления характерны для соединений, существенно изменяющих тип межатомной связи при переходе из твердого состояния в жидкое. В первую очередь это относится к соединениям группы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , в процессе плавления которых изменения характера межатомного взаимодействия аналогичны таковым у кремния и германия  $[\text{1}]$ .

Необходимо иметь в виду, что процесс плавления соединений осложняется термической диссоциацией их в жидкой фазе, что может оказать существенное влияние на величину энтропии плавления  $[\text{20}]$ .

При анализе данных табл. 1 заметна корреляция между термодинамическими характеристиками процесса плавления, с одной стороны, и характеристиками прочности межатомной связи — с другой. В этой связи вполне естественной является взаимосвязь рассматриваемых термодинамических характеристик со степенью ионности межатомной связи. В качестве примера, подтверждающего это положение, на рис. 2 приведена коррелятивная взаимосвязь между энтропиями плавления и степенью ионности связи, рассчитанной по Полингу, для группы халькогенидов меди и серебра. Приведенная зависимость иллюстрирует взаимосвязь указанных характеристик при последовательном анионном и катионном замещении компонентов, образующих ряды соединений аналогов  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{I}}\text{—Cu, Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{VI}}\text{—S, Se, Te}$ )  $[\text{18}]$ . Из анализа периодической зависимости теплот и энтропий плавления про-

Таблица 1. Термодинамические параметры процесса плавления некоторых полупроводниковых соединений

Формула соединений	$T_m$ , К	$\Delta H_m$ , ккал/моль	$\Delta S_m$ , э.е.	Формула соединений	$T_m$ , К	$\Delta H_m$ , ккал/моль	$\Delta S_m$ , э.е.
Cu <sub>2</sub> S	1403	2.7	1.9	GeS	938	5.4	5.8
Cu <sub>2</sub> Se	1386	4.3	3.1	GeSe	943	7.8	8.3
Cu <sub>2</sub> Te	1398	5.9	4.2	GeTe	998	9.6	9.7
Ag <sub>2</sub> S	1111	2.1	1.9	SnS	1155	7.6	6.5
Ag <sub>2</sub> Se	1170	4.2	3.6	SnSe	1133	10.2	9.1
Ag <sub>2</sub> Te	1272	5.1	4.1	SnSe <sub>2</sub>	930	9.2	9.8
CuI	875	2.6	2.9	SnTe	1063	10.8	10.0
ZnS	2123	10.5	5.0	PbS	1393	8.7	6.3
ZnSe	1773	12.8	7.2	PbSe	1361	11.8	9.7
ZnTe	1513	13.8	9.8	PbTe	1190	13.7	11.5
CdS	2023	13.9	4.9	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	819	15.6	19.0
CdSe	1525	10.9	7.1	Sb <sub>2</sub> Sl <sub>3</sub>	885	18.5	20.9
CdTe	1318	13.7	9.7	GaP	1623	29.2	16.8
Mg <sub>2</sub> Si	1375	20.4	14.8	GaAs	15111	23.2	15.3
Mg <sub>2</sub> Ge	1388	18.5	13.3	GaSb	985	12.0	11.6
Mg <sub>2</sub> Sn	1051	11.4	10.9	InP	1335	12.0	11.4
Mg <sub>2</sub> Pb	823	9.3	11.3	InAs	1215	12.6	10.4
AlP	1770	7.4	4.2	InSb	809	9.6	11.9
AlAs	1870	18.1	9.7	HgSe	963	6.7	7.0
AlSb	1327	14.2	10.5	HgTe	943	7.7	8.2
GaSe	1233	9.3	7.6	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	894	23.9	26.7
Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	1273	23.6	18.3	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1123	14.1	12.6
GaTe	1097	12.6	11.6	Bi <sub>3</sub> Se <sub>3</sub>	979	20.3	20.6
Ga <sub>2</sub> Te	1063	29.3	27.6	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	858	28.4	28.4
InSe	933	4.6	5.0	Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	1288	22.1	17.2
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	1173	15.3	13.0	ZnAs <sub>2</sub>	1041	9.7	9.3
InTe	969	8.8	9.0	Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	994	17.1	17.8
In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	940	21.1	22.5	CdAs <sub>2</sub>	894	8.4	9.4

стых тел в сопоставлении с соответствующими изменениями характера межатомных связей, сопровождающими переход вещества из твердого состояния в жидкое, вытекает важное заключение о вкладе изменения электронных конфигураций атомов в момент фазового перехода в энтропию плавления. По существу при этом складывается представление и, что самое главное, обоснование электронной составляющей энтропии плавления. На основании этого можно полагать, что весьма перспективными и на сегодня до конца не исчерпанными являются попытки описания процесса плавления, а следовательно, и энтропии плавления в рамках представлений об аддитивных вкладах разупорядочения различных подсистем кристалла или видоизменения различных типов движения частиц, образующих данное вещество. В этой

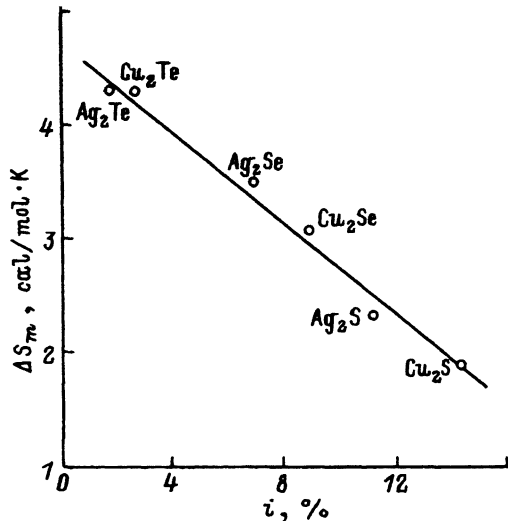


Рис. 2. Коррелятивная зависимость энтропий плавления от степени ионности связей в халькогенидах меди и серебра.

связи примечательна работа [21], в которой суммированы эти попытки и показано, что для различных классов веществ в зависимости от особенностей их строения и характера межатомного взаимодействия можно выделить колебательную, позиционную, ориентационную, конфигурационную и другие составляющие энтропии плавления. В зависимости от особенностей физической природы веществ могут преобладать те или иные составляющие.

Кьюзак и Эндерби [22] предложили для простых веществ ограничиться тремя основными вкладами в энтропию плавления — позиционным, колебательным и неким избыточным:

$$\Delta S_m = \Delta S_{\text{pos}} + \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_3. \quad (3)$$

Избыточная составляющая  $\Delta S_3$ , по мнению авторов [22], должна отражать изменения в состоянии свободных электронов при переходе вещества из твердого состояния в жидкое.

Однако поскольку Кьюзак и Эндерби [22] сосредоточили свое внимание исключительно на «хороших» металлах, то весьма резонным представляется и их заключение о том, что избыточная составляющая пренебрежимо мала в сравнении с двумя другими — позиционной и колебательной, так как при плавлении металлов тип связи сохраняется и, следовательно, изменения состояния электронной подсистемы практически отсутствуют. В то же время для многих простых веществ (см. [1,2]) и в первую очередь для элементов IVB, VB и VIB-подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева величина, избыточная в сравнении с суммой позиционной и вибрационной составляющих энтропии плавления, оказывается весьма значительной. В случае элементов IVB-подгруппы — кремния и германия общая энтропия плавления почти вдвое больше суммы позиционной и вибрационной составляющих. Столь же существенные различия можно наблюдать и для элементов VB-подгруппы — сурьмы и висмута и несколько меньшие, но все же весьма существенные, для элементов VIB-подгруппы — теллура и полония.

Анализ изменений комплексной электрофизических свойств именно отмеченных простых веществ [1,7,10], проведенный авторами, дает основание для заключений о том, что при плавлении указанных простых веществ, образованных элементами IVB, VB и VIB-подгрупп, происходит разрушение соответствующих систем ковалентных связей и переход в металлическое состояние, причем этот переход сопровождается значительными изменениями концентрации свободных электронов [1,10]. В этой связи резонно сделать заключение о том, что существенный вклад в изменение энтропии при переходе из твердого состояния в жидкое дает у таких веществ изменение состояния электронной подсистемы. Аналогичное заключение можно сделать и в отношении полупроводниковых соединений, претерпевающих аналогичные изменения при плавлении. Таким образом, в отношении полупроводников, плавящихся, согласно классификации А.Р.Регеля [1], по типу полупроводник-металл, можно сделать вывод, что основные вклады в изменение энтропии при переходе из твердого состояния в жидкое дают изменения в трех подсистемах кристалла — атомной, в подсистеме осцилляторов и электронной. Сообразно этому энтропию плавления таких веществ можно представить как сумму трех составляющих — позиционной, колебательной и электронной:

$$\Delta S_m = \Delta S_{\text{pos}} + \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{el}}. \quad (4)$$

В свете всего изложенного можно сделать вывод о том, что экспериментально измеряемая теплота плавления является интегральной характеристикой, величина которой определяется тремя процессами, связанными с изменениями в указанных подсистемах кристалла при переходе вещества из твердого состояния в жидкое. Эти процессы, очевидно, можно охарактеризовать собственными значениями тепловых эффектов.

Далее коротко остановимся на самостоятельных оценках указанных энтропии плавления.

## 2. Позиционная составляющая энтропии плавления и возможности ее оценки

Представление о позиционной составляющей энтропии плавления возникает в связи с позиционным разупорядочением при переходе вещества из твердого состояния в жидкое. При этом, естественно, первостепенную роль играет число видов частиц, участвующих в процессе разупорядочения. В случае простых тел в наличии оказывается только два вида частиц — атомы данного вещества и вакансии. Для этого случая позиционная составляющая определится [20] из выражения

$$\Delta S_{\text{pos}} = -R(x_A \ln x_A + x_V \ln x_V), \quad (5)$$

где  $x_A$  и  $x_V$  — мольные доли основного вещества и вакансий соответственно,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

При оценке позиционной составляющей энтропии плавления полупроводников необходимо учитывать эффект послеплавления [23–25],



связанный с тем, что металлизация связей не завершается в точке фазового перехода кристалл-расплав, а распространяется на некоторый интервал температур выше температуры плавления. В этом температурном интервале предполагается, что жидкость является двухструктурной [26]. Ее можно представить как раствор кластеров, сохраняющих наследственные черты структуры кристалла, в металлической матрице.

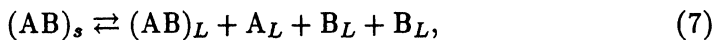
Очевидно, наличие кластеров в расплавах должно изменять число способов реализации данного состояния и, следовательно, влиять на термодинамическую вероятность, а отсюда и на энтропию плавления данного вещества.

С учетом объемной доли кластеров  $\varphi$  в точке плавления выражение для оценки позиционной составляющей энтропии, согласно [27-29], примет вид

$$\Delta S_{\text{pos}} = -R \left[ x_A(1 - \varphi) \ln \frac{x_A(1 - \varphi)}{x_A(1 - \varphi) + x_V} + x_V \ln \frac{x_V}{x_A(1 - \varphi) + x_V} \right]. \quad (6)$$

При оценке энтропии плавления полупроводниковых соединений следует иметь в виду возможность их диссоциации на компоненты при переходе из твердого состояния в жидкое [20].

Фазовый переход кристалла бинарного полупроводникового соединения в жидкое состояние можно представить в виде следующей квазихимической реакции:



где  $(AB)_L$  — молекулы соединения в жидкой фазе;  $A_L$  и  $B_L$  — одиночные атомы компонентов соединения,  $V_L$  — вакансии, число которых в квазикристаллическом приближении о строении расплава может быть рассчитано из данных по изменению плотности в результате плавления при условии постоянства объема на один атом в твердой и жидкой фазах.

Сортностью вакантных узлов в жидкой фазе можно пренебречь. Очевидно, позиционная составляющая энтропии плавления в рамках указанных допущений может быть рассчитана как энтропия смещения имеющихся в рассматриваемой системе структурных единиц. Следовательно, аналогично (5) для системы, содержащей структурные единицы в соответствии с квазихимической реакцией (7), можем записать

$$\Delta S_{\text{pos}} = -R \left( x_{AB} \ln x_{AB} + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_V \ln x_V \right), \quad (8)$$

где  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_V$  — атомные доли соответствующих структурных единиц расплава, образовавшихся в процессе плавления и диссоциации соединения.

Вычисление атомных долей продуктов диссоциации в точке плавления связано с расчетами степени диссоциации, которые можно сделать, определив радиус кривизны ликвидуса в точке плавления [20]. Учитывая процесс диссоциации соединения и принимая во внимание наличие кластеров, позиционную составляющую энтропии плавления можно,

согласно [30], рассчитать по формуле

$$\Delta S_{\text{pos}} = -R \left[ x_{AB}(1-\varphi) \ln \frac{x_{AB}(1-\varphi)}{x_{AB}(1-\varphi) + x_A + x_B + x_V} + \right. \\ \left. + x_A \ln \frac{x_A}{x_{AB}(1-\varphi) + x_A + x_B + x_V} + x_B \ln \frac{x_B}{x_{AB}(1-\varphi) + x_A + x_B + x_V} + \right. \\ \left. + x_V \ln \frac{x_V}{x_{AB}(1-\varphi) + x_A + x_B + x_V} \right]. \quad (9)$$

Выражение (9) отражает наиболее общий случай и включает в себя соотношения для частных случаев. Так, при  $\varphi = 0$  это выражение переходит в уравнение (8), а для  $\varphi = 1$  (полное блокирование частиц в кристаллоподобной структуре)  $\Delta S_{\text{pos}}$ , естественно, оказывается равной нулю. Расчеты позиционной составляющей энтропии плавления с учетом кластерообразования и диссоциации полупроводниковых соединений показали [27-30], что учет влияния указанных процессов на величину позиционной составляющей оказывается достаточно ощутимым. Как и следовало ожидать, величина  $\Delta S_{\text{pos}}$ , рассчитанная с учетом кластерообразования оказывается ниже, т.е. частичное сохранение кристаллоподобной структуры снижает позиционное разупорядочение в системе.

### 3. Вклад изменений вибрационного спектра при фазовом переходе кристалл-расплав в общую энтропию плавления полупроводников

Вибрационную или колебательную составляющую энтропию плавления можно рассчитать по уравнению Мотта (1), оценив предварительно значения характеристических частот в кристалле и расплаве при температуре плавления. Значение максимальной частоты при температуре плавления в кристалле простейшим путем можно оценить с помощью соотношения Линдеманна:

$$\nu_s = C(T_m/M\bar{V}^{2/3})^{1/2}, \quad (10)$$

где  $M$  — молекулярный вес;  $\bar{V}$  — атомный объем;  $C$  — константа, равная  $2.06 \cdot 10^{12} \text{ кг}^{1/2} \cdot \text{м} / \text{с} \cdot \text{К}^{1/2}$ .

Кроме этого выражения можно использовать различные соотношения для характеристической температуры. Согласно [8], эти выражения имеют вид

$$\nu_s = kT_m^{1/2}/hA(2n^2 + 1), \quad (11)$$

$$\nu_s = \frac{C_1 k}{h} (A\bar{V}^{2/3}\alpha)^{1/2}, \quad (12)$$

$$\nu_s = \frac{C_2 k}{ha^{1/3}\bar{V}^{1/3}} \left( \frac{Z}{2} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

В этих выражениях  $k$  — постоянная Больцмана,  $\alpha$  — коэффициент температурного расширения,  $a$  — коэффициент плотности упаковки атомов в долях единицы,  $C_1 = 19.37 \text{ K}^{7/4}/\text{м}$ ,  $C_2 = 5.6 \cdot 10^3 \text{ K}/\text{м}$ ,  $A$  — константа вещества.

Выражения (11)–(13) практически равнозначны и могут быть использованы в зависимости от наличия и степени надежности соответствующих экспериментальных данных. Сложнее обстоит дело с определением характеристической частоты в расплавах. Следует отметить, что правомерность аппроксимации коллективного движения в расплавах прежде всего как колебательного на сегодня можно считать доказанной. К этому приводит анализ как теоретических, так и экспериментальных работ. Факт скачкообразного появления в момент плавления диффузионных степеней свободы очевиден. Однако их доля, как показано в работе [31] на примере группы металлов, не превышает 3%. В этой связи характеристические частоты, отражающие динамику колебательного движения частиц в жидкой фазе, приобретают особую значимость. Рассмотрим кратко возможности оценки характеристических частот колебаний атомов в расплавах полупроводников.

В работах Эндрейда [32,33] была рассмотрена и установлена взаимосвязь между характеристическими частотами и вязкостью жидкостей. Согласно [33], можно записать

$$\nu_L = \frac{3}{4} \eta (N_0^2 / \rho M^2)^{1/3}, \quad (14)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость,  $\rho$  — плотность расплава,  $M$  — молекулярный вес,  $N_0$  — число Авогадро. Подставляя значения характеристических частот колебания частиц при температуре плавления в твердой и жидкой фазах (соответственно выражения (10) и (14)) в формулу Мотта (1), получаем следующее выражение для вибрационной составляющей энтропии плавления:

$$\Delta S_{\text{vib}} = 3R \ln \frac{4}{3\eta} \frac{C(T_m M)^{1/2}}{(V N_0)^{2/3}}. \quad (15)$$

Соответствующие выражения для  $\Delta S_{\text{vib}}$  могут быть получены с использованием уравнений (11)–(13), что имеет смысл в случае наличия соответствующих экспериментальных данных.

Рассчитанные по формуле (15) колебательные составляющие энтропии плавления основных полупроводниковых веществ приведены в табл. 2.

Анализ представленных в этой таблице результатов показывает, что значения колебательной составляющей энтропии плавления не только соизмеримы с позиционным вкладом в общую энтропию плавления, но нередко и превышает его по абсолютной величине. Это указывает на серьезную роль изменений колебательного спектра в процессе плавления особенно в тех случаях, когда плавление сопровождается кардинальными изменениями структуры ближнего порядка.

Помимо указанного способа с использованием данных по вязкости, вибрационную составляющую энтропии плавления можно оценить, используя экспериментальные данные по скорости звука и плотности расплавов [34,35].

**Таблица 2.** Характеристические частоты колебаний атомов некоторых полупроводниковых веществ в твердой и жидкой фазах при температуре плавления и значения колебательной составляющей энтропии плавления

Вещество	$\nu_s \cdot 10^{-12}, \text{с}^{-1}$	$\nu_s \cdot 10^{-12}, \text{с}^{-1}$	$\Delta S_{\text{vib}}, \text{э.е.}$
Sb	2.08	1.70	1.20
Bi	1.40	1.20	0.90
Si	7.00	5.35	1.60
Ge	2.29	1.90	1.10
GeTe	4.20	2.90	2.17
SnTe	2.80	2.62	0.23
PbTe	2.40	1.50	2.80
PbSe	2.68	1.7	2.50
PbS	3.12	2.09	2.37
GaAs	6.51	3.45	2.68
InAs	5.25	1.43	5.03
AlSb	7.35	2.17	4.63
GaSb	5.67	3.22	2.41
InSb	4.36	2.62	3.05

В основу этого подхода было положено выражение для определения характеристической температуры Дебая, полученное в работе [36] в приближении изотропного континуума:

$$\theta = \frac{2h}{\pi k} \left( \frac{3N}{4\pi V_A} \right)^{1/3} \bar{C}, \quad (16)$$

где  $\bar{C}$  — скорость распространения ультразвука. Были использованы также взаимосвязи между вязкостью, плотностью и скоростью звука в расплавах простых тел, установленные в работе [37].

Учитывая исходные предпосылки, которые легли в основу вывода выражения (16), а также тот факт, что для кубических кристаллов его использование дает результаты, хорошо согласующиеся с данными других определений характеристической температуры (например, из упругих постоянных или теплового расширения), мы считаем в достаточной степени корректным использовать это уравнение для оценки температуры Дебая жидкой фазы. Более того, как отмечал в свое время Я.И.Френкель [5], приближение упругого континуума для жидкостей является даже более последовательным, чем для кристаллов, поскольку в последнем случае обязательно имеет место проявление анизотропии даже для высокосимметричных (в частности, кубических) кристаллов, а жидкость идеально изотропна.

Используя взаимосвязи между характеристической температурой и частотой, а также применяя формулу Мотта (1), получаем выражение для колебательной составляющей энтропии плавления:

$$\Delta S_{\text{vib}} = 3R \ln \frac{C}{C_L} \left( \frac{\pi^4}{6N_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T_m}{M} \right)^{1/2}. \quad (17)$$

Выражение (17), полученное по постановкой уравнений Линдемана (10) и Поста (16) в формулу Мотта (1), также, как и уравнение (15), может быть модифицировано с помощью уравнений (11)–(13). Расчеты вибрационной составляющей энтропии плавления на основе экспериментальных данных по скорости звука в полупроводниковых расплавах [38], произведенные по уравнению (17), хорошо коррелируют с данными, приведенными в табл. 2. Следует отметить, что при оценке вибрационной составляющей энтропии плавления с использованием экспериментальных данных по скорости распространения ультразвука можно использовать не только формулу Мотта (1), но и функцию Дебая. Расчеты колебательной составляющей энтропии плавления, проведенные с помощью уравнений (15), (17), показали, что колебательный вклад в энтропию плавления оказывается существенно неравноценным в случае хороших металлов, с одной стороны, и полупроводников и полуметаллов — с другой.

Если для щелочных металлов и алюминия этот вклад составляет всего около 5%, то у полуметаллов и полупроводников он достигает 40%. Следовательно, отсутствие изменений структуры ближнего порядка и характера химической связи, характерных для щелочных металлов и алюминия, обуславливает практическое сохранение колебательного спектра при переходе из твердого состояния в жидкое. Отмеченные факты, по нашему мнению, являются убедительным подтверждением вывода, сделанного А.Р.Регелем с коллегами [39] по результатам исследования рассеяния медленных нейтронов на группе простых веществ в твердом и в жидком состояниях. Этот вывод сводится к тому, что отсутствие дальнего порядка мало сказывается на характере колебательного спектра, тогда как изменения ближнего порядка приводят к существенной его перестройке.

Для большинства приведенных в табл. 2 полупроводников характерно кардинальное изменение структуры ближнего порядка при плавлении и, как следствие, большие вклады колебательной составляющей в общую энтропию плавления. Таким образом, результаты расчетов колебательного вклада в энтропию плавления с помощью уравнений (15), (17) полностью коррелируют со всей суммой экспериментальных данных [1,8,11,25] по изменению физических свойств этих веществ при переходе из твердого состояния в жидкое.

Для оценки вибрационной составляющей энтропии плавления представляет интерес также взаимосвязь между характеристической температурой расплава и энтропией плавления, установленная в работе [40]:

$$\theta_L = B(M\Delta S_m)^{-1/2}, \quad (18)$$

где  $B$  — постоянная, установленная эмпирически равной  $41 \times 10^3$  кал/моль·К. Из этого соотношения следует, что

$$\nu_L = \frac{Bk}{h}(M\Delta S_m)^{-1/2}. \quad (19)$$

Использование выражений (18), (19) возможно при рассмотрении группы веществ-аналогов, т.е. на основе периодического закона, когда хотя бы для одного из веществ надежно установлены значения энтропии плавления и характеристической температуры расплава, что дает надежное значение константы  $B$  для данной группы веществ.

#### 4. Электронная составляющая энтропии плавления и возможности ее оценки

Как отмечалось выше, представление об электронной составляющей энтропии плавления следует из анализа периодической зависимости энтропии плавления (рис. 1) и из совокупности экспериментальных данных (главным образом по исследованиям электрофизических свойств — электропроводность, термоэдс, эффект Холла), отражающих изменения характера межатомной связи при переходе вещества из твердого состояния в жидкое.

По сути дела эта составляющая отражает роль изменений электронной подсистемы при плавлении.

Рассмотрим возможные пути оценки электронной составляющей энтропии плавления полупроводников, плавящихся с переходом в металлическое состояние, т.е. тех веществ, у которых изменения в электронной подсистеме должны давать наиболее ощутимый вклад в энтропию плавления.

Количественная оценка электронной составляющей энтропии плавления для ряда полупроводниковых веществ была произведена в работе [41] (см. также [8,25,29]) на основе анализа термоэлектрических эффектов на границе раздела твердой и жидкой фаз. В этих работах авторы, следуя постулируемой в термодинамике необратимых процессов обратимости термоэлектрических эффектов, установили взаимосвязь энтропии плавления с изменением коэффициента Зеебека при переходе вещества из твердого состояния в жидкое.

Как известно, количество тепла  $dQ$ , выделившееся на границе раздела твердой и жидкой фаз, через которую при температуре плавления проходит некоторое количество электронов  $dn$ , при сколь угодно малом токе будет равно

$$dQ = \Delta S^* T_m dn, \quad (20)$$

где  $\Delta S^*$  — изменение энтропии в расчете на один электрон. В то же время

$$dQ = \Delta \Pi e dn, \quad (21)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\Delta \Pi$  — теплота Пельтье, выделяемая на границе раздела фаз за счет изменения коэффициента Зеебека при плавлении,

$$\Delta \Pi / T = \Delta \alpha, \quad (22)$$

$\Delta \alpha$  — изменение коэффициента термоэдс при переходе из твердого состояния в жидкое.

Из сравнения приведенных соотношений следует, что

$$\Delta S^* = e(\alpha_s - \alpha_L), \quad (23)$$

где  $\alpha_s$  и  $\alpha_L$  — значения коэффициента термоэдс твердой и жидкой фаз, соответственно.

Если известно изменение концентрации носителей заряда при плавлении  $\Delta n$ , то, очевидно, используя выражение (23), можно рассчитать электронную составляющую энтропии плавления:

$$\Delta S_{el} = e \Delta n (\alpha_s - \alpha_L). \quad (24)$$

Значения электронной составляющей энтропии рассчитывались нами по разности между общей энтропией плавления и суммой позиционной и вибрационной составляющих согласно уравнению (4). Были получены значения  $\Delta S_{el}$  для кремния, германия, сурьмы, висмута и ряда полупроводниковых соединений, плавящихся по типу полупроводника-металл. Из полученных данных по уравнению (24) рассчитывались значения концентрации носителей заряда в соответствующих расплавах, которые сопоставлялись с полученными экспериментально на основе измерений эффекта Холла. Из сравнения рассчитанных таким путем и экспериментальных данных следует, что значения концентрации электронов, вычисленные по уравнению (24), весьма близки к определенным из холловских измерений или данных по плотности.

Этот факт достаточно убедительно свидетельствует о том, что при плавлении веществ по типу полупроводник-металл существенный вклад в общую энтропию плавления дают изменения в электронной подсистеме. Учитывая то, что механизм рассеяния носителей заряда в жидкой фазе до конца не выяснен и расчет концентрации носителей заряда на основе измерений коэффициента Холла не является вполне строгим, большой интерес представляют вычисления ее на основе представлений от электронной составляющей энтропии плавления и экспериментальных данных по измерению термоэдс при температуре плавления, т.е. с использованием уравнения (24). Следует отметить, что возможность использования уравнения (24) и сам факт существования электронной составляющей энтропии плавления был подвергнут сомнению в работе [42]. Однако несколько позднее было показано [43], что выводы работы [42] являются неправильными из-за допущенной ошибки в расчетах и необоснованности физических предпосылок при утверждении о непригодности формулы (24).

Электронная составляющая энтропии плавления может быть вычислена чисто термодинамически, как это было показано в работах [44,45]. Согласно [44], общее выражение для энтропии плавления кристалла с ковалентно-металлическим характером межатомной связи может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta S_m = f\Delta S_{met} + (1 - f)\Delta S_{kov}, \quad (25)$$

где  $\Delta S_{met}$  — энтропия плавления типичного металла (например, цезия),  $\Delta S_{kov}$  — энтропия плавления чисто ковалентного кристалла (например, алмаза),  $f$  — доля свободных электронов в реальном кристалле при температуре плавления.

Хорошо известно [46,47], что

$$f = \exp(-\Delta E/2kT), \quad (26)$$

где  $\Delta E$  — ширина запрещенной зоны при температуре плавления.

Полагая, что весь избыток энтропии плавления для чисто ковалентного кристалла по сравнению с хорошим металлическим определяется разностью  $\Delta S_{kov} - \Delta S_{met}$ , автор работы [44] предложил оценить ее с помощью формулы Больцмана, учитывая изменение числа связанных электронов:

$$\Delta S_{kov} - \Delta S_{met} = k \ln \frac{(4N)!}{[(2N)!]^2}. \quad (27)$$

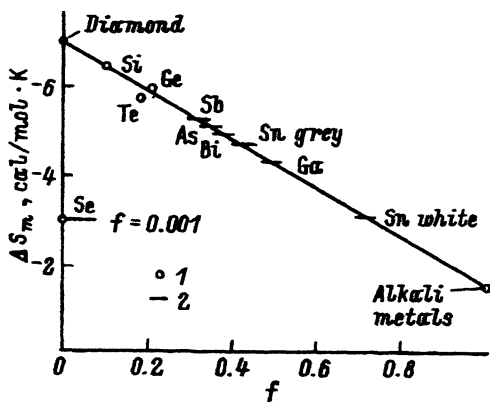


Рис. 3. Зависимость энтропии плавления полупроводников (1) и полуметаллов (2) от изменения доли связанных электронов при фазовом переходе кристалл-расплав.

При этом ковалентный кристалла рассматривается как твердое тело, имеющее  $4N$ -электронов ( $N$  — число атомов в кристалле). Плавление такого кристалла сопровождается «распариванием»  $2N$ -электронных пар и полным освобождением электронов при переходе из твердого состояния в жидкое. Расчеты по формуле (27) дают величину 5.52 энтропийных единиц, что удовлетворительно совпадает с разностью энтропий плавлений алмаза и цезия  $(7.5 - 1.8) = 5.7$  э.е. Ближайшее рассмотрение показывает, что эта разность по сути является максимально возможной электронной составляющей энтропии плавления, которая, очевидно, характерна для алмаза. Наглядной иллюстрацией к выводу автора работы [44] о решающем вкладе процесса делокализации электронов в энтропию плавления может служить построенная им зависимость энтропий плавления для ряда простых тел от доли локализованных электронов в кристалле при температуре плавления (рис. 3). Видно, что наблюдается обратно пропорциональная зависимость. Чем больше свободных электронов в твердой фазе, тем менее значим для энтропии плавления возможный процесс разрушения гомеоплярных связей в ходе плавления. Из этой зависимости явно выпадает селен, что свидетельствует о сохранении характера межатомной связи при переходе его в жидкую фазу, а значит, и о практическом отсутствии процесса делокализации электронов при плавлении этого вещества. Подход автора работы [44] был уточнен в работе [45], где был учтен эффект послеплавления, о котором упоминалось выше и который был использован при подсчете числа электронов в жидкой фазе. При этом с учетом объемной доли кластеров  $\varphi$  в расплавах полупроводников, переходящих при плавлении в металлическое состояние, электронную составляющую энтропии плавления, согласно [8,45], можно оценить с помощью следующего уравнения:

$$\Delta S_{el} = k \ln \frac{[4N(1-\varphi)(1-f)]!}{\{[2N(1-\varphi)(1-f)]!\}^2} \quad (28)$$

С помощью уравнения (28) была произведена оценка электронной составляющей энтропии плавления кремния германия, а также антимонидов алюминия галлия и индия. Значения  $f$  рассчитывали по уравнению (26) с использованием экспериментальных данных по температурной зависимости ширины запрещенной зоны указанных веществ [48,49].



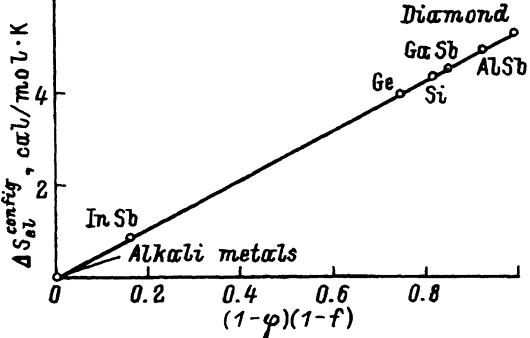


Рис. 4. Зависимость энтропии плавления некоторых полупроводников от доли делокализуемых в момент фазового перехода кристалл-расплав электронов.

Значение  $\varphi$  рассчитывали по уравнению Эйнштейна на основе экспериментальных данных по вязкости соответствующих расплавов [25,26,50]. Были учтены также значения  $\varphi$  для расплавов германия и кремния, полученные в работе [51]. Полученные по уравнению (28) значения электронной составляющей энтропии плавления пяти указанных веществ представлены на рис. 4 в зависимости от доли спаренных электронов, которые в расплавленном состоянии становятся свободными. Начало координат отвечает веществу, представляющему собой идеальный металл, у которого  $f = 1$ , а  $\Delta S_{el} = 0$ . Крайняя верхняя точка на графике соответствует максимально возможной электронной составляющей энтропии плавления, характерной для гипотетического ковалентного кристалла.

По-видимому, таким веществом можно считать алмаз. На приведенном графике видно, что полученные данные для пяти полупроводников (кремний, германий и соединения — AlSb, GaSb и InSb) практически идеально ложатся на прямую, соединяющую две указанные крайние точки.

Все рассмотренные выше подходы к оценке электронной составляющей энтропии плавления дают коррелирующие между собой результаты, что позволяет считать доказанной физическую реальность значительной величины электронного вклада в энтропию плавления веществ, которые переходят из твердого состояния в жидкое по типу полупроводник-металл, т.е. в процессе фазового перехода кардинально изменяют структуру ближнего порядка и характер межатомного взаимодействия.

Далее рассмотрим еще один подход к оценке электронной составляющей энтропии плавления, основанный на том, что переход полупроводник-металл, который наблюдается при плавлении важнейших полупроводниковых веществ, приводит к необходимости при описании поведения электронов в жидкой фазе переходить от статистики Максвелла-Больцмана к статистике Ферми-Дирака [46].

Рассмотрим энтропию замкнутой равновесной системы, которая, согласно [52], может быть записана в виде

$$S = R \ln \Omega, \quad (29)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\Omega$  — плотность одночастичных состояний.

Тогда приращение энтропии, обусловленное изменением энергетического спектра носителей заряда при плавлении, может быть представлено следующим соотношением:

$$\Delta S_{el} = S_{el}^{(L)} - S_{el}^{(s)} = R \ln \frac{\Omega_L}{\Omega_s}, \quad (30)$$

где  $\Omega_L, \Omega_s$  — плотность одночастичных состояний в жидкой и твердой фазах соответственно.

Для расплава, имеющего металлические свойства, запишем плотность состояния как для системы вырожденного электронного газа:

$$\Omega_{el}(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^2} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_L}, \quad (31)$$

где  $m$  — масса свободного электрона,  $h$  — постоянная Планка,  $\varepsilon_L$  — энергия электрона. Плотность состояний для электронного газа в кристалле в области предплавления может быть записана с учетом того, что полупроводник при этих температурах ведет себя как обладающий собственной проводимостью:

$$\Omega_s(\varepsilon_n, \varepsilon_p) = \sqrt{\Omega(\varepsilon_n)\Omega(\varepsilon_p)}, \quad (32)$$

где  $\Omega(\varepsilon_n), \Omega(\varepsilon_p)$  — плотность одночастичных состояний для электронов и дырок соответственно.

Согласно [53], указанные величины для полупроводника определяются выражениями следующего вида:

$$\Omega(\varepsilon_n) = \frac{\sqrt{2}m_n^{*3/2}}{2\pi^2 h^3} \sqrt{\varepsilon_n}, \quad (33)$$

$$\Omega(\varepsilon_p) = \frac{\sqrt{2}m_p^{*3/2}}{2\pi^2 h^3} \sqrt{\varepsilon_p}, \quad (34)$$

где  $m_n^*, m_p^*$  — эффективные массы,  $\varepsilon_n, \varepsilon_p$  — кинетические энергии электронов и дырок соответственно.

В результате с учетом соотношений (30)–(34) получим следующее выражение для изменения энтропии в электронной подсистеме при плавлении:

$$\Delta S_{el} = \frac{R}{2} \left[ \ln \left( \frac{m_n^* m_p^*}{m^2} \right)^{-3/2} + \ln \frac{\varepsilon_L}{\sqrt{\varepsilon_n \varepsilon_p}} \right]. \quad (35)$$

С помощью этого соотношения можно рассчитать электронный вклад в энтропию плавления при фазовом переходе. Заметим лишь, что при его использовании необходимы данные о кинетических энергиях носителей заряда как в твердом, так и в жидком состояниях. В соответствии с [53] суммарная энергия электронов и дырок в собственном полупроводнике с шириной запрещенной зоны  $\Delta E$  может быть представлена как

$$\varepsilon = 2 \int_0^\infty \varepsilon f_0(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_0^\infty (\varepsilon' + \Delta E) f_0(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (36)$$

где первый интеграл относится к электронам, второй — к дыркам. Заменяя  $f_0(\varepsilon)$  и  $f_0(\varepsilon')$  соответствующими функциями распределения, а  $\Omega(\varepsilon)$  и  $\Omega(\varepsilon')$  соотношениями (33), (34), имеем

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{2} m_n^{*3/2}}{\pi^2 h^3} \exp \frac{\mu}{kT} \int_0^{\infty} \exp \left( -\frac{\varepsilon}{kT} \right) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon + \frac{\sqrt{2} m_p^{*3/2}}{\pi^2 h^3} \exp \left( -\frac{\mu}{kT} \right) \times \\ \times \exp \left( -\frac{\Delta E}{kT} \right) \int_0^{\infty} \left( -\frac{\varepsilon'}{kT} \right) (\varepsilon' + \Delta E) d\varepsilon'. \quad (37)$$

Используя значение химического потенциала электрона для полупроводника, согласно [46],

$$\mu = -\frac{\Delta E}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}, \quad (38)$$

после интегрирования получим

$$\varepsilon = \frac{(2\pi \sqrt{m_n^* m_p^*} \cdot kT)^{3/2}}{4\pi h^3} (3kT + \Delta E) \exp \left( -\frac{\Delta E}{2kT} \right) = \\ = \frac{3}{2} kT n + \frac{n}{2} (3kT + 2\Delta E). \quad (39)$$

В случае одночастичного приближения для кинетических энергий электронов и дырок будем иметь следующие выражения:

$$\varepsilon_n = \frac{3}{2} kT, \quad (40)$$

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} (3kT + \Delta E). \quad (41)$$

В жидком состоянии кинетическая энергия электронов может быть определена как энергия вырожденного электронного газа (т.е. введением функции распределения Ферми-Дирака):

$$\varepsilon_L = \frac{h^2}{2m_L^*} \left( \frac{3n_i}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (42)$$

где  $n_i$  — концентрация свободных электронов,  $m_L^*$  — эффективная масса электронов в жидкости.

Анализ полученного выражения (35) позволил нам сделать вывод [54], что расчет электронного вклада в энтропию плавления требует знания не только некоторых физических констант кристалла, но и концентрации свободных носителей в расплаве. Последнюю можно определить путем экспериментальных исследований коэффициента Холла.

Таблица 3. Электронная составляющая энтропии плавления Ge, Si и соединений  $A^{III}Sb$ , оцененная различными методами

Вещество	Энтропийные единицы			
	$\Delta S_{el}$ (I)	$\Delta S_{el}$ (II)	$\Delta S_{el}$ (III)	$\Delta S_{el}$ (IV)
Ge	5.1	4.8	4.0	4.9
Si	3.6	5.1	4.6	3.6
AlSb	3.4	—	5.0	2.7
GaSb	4.5	3.1	4.5	4.5
InSb	5.2	2.7	3.8	5.5

Примечание.  $\Delta S_{el}$  (I) — расчет на основе данных о скачке термоэдс при плавлении по методу [8,41,29];  $\Delta S_{el}$  (II) — расчет по разности  $\Delta S_{el} = \Delta S_m - (\Delta S_{pos} + \Delta S_{vib})$  согласно уравнению (4);  $\Delta S_{el}$  (III) — расчет по модифицированной формуле Шакраверти (см. [8,28,29]);  $\Delta S_{el}$  (IV) — расчет по формуле (35).

С этой целью нами были поставлены прецизионные экспериментальные исследования температурной зависимости коэффициента Холла германия и кремния, а также соединений  $A^{III}Sb$  в твердом и жидком состояниях (см. [11,55–59]). Погрешность экспериментов не превышала 4%. Наблюдавшееся скачкообразное изменение коэффициента Холла в точке плавления соответствует факту металлизации связей у исследованных веществ при переходе из твердого состояния в жидкое.

Полученные результаты позволили провести расчет электронной составляющей энтропии плавления указанных выше веществ. Результаты расчетов приведены в последней колонке табл. 3. Здесь же приведены результаты оценок электронного вклада в соответствии с [8,29] другими способами: расчет на основании данных по измерению термоэдс в точке плавления, расчет по разности между полной энтропией плавления и суммой вибрационной и позиционной составляющих и оценка изменения конфигурационной энтропии электронов связи. Можно видеть, что в пределах разброса 10% все перечисленные способы дают сходящиеся значения величины электронной составляющей энтропии плавления.

Следует также учесть, что в приведенном расчете не учитывалась возможность температурной зависимости эффективных масс плотности состояний: что может быть принято лишь в качестве первого приближения.

В заключительной части статьи отметим, что представляется весьма полезным решение обратной задачи, т.е. оценка величин эффективных масс плотности состояний в кристалле и расплаве вблизи температуры плавления на основе данных по электронному вкладу в энтропию плавления, так как это позволит сделать некоторые выводы относительно модели для описания электронных состояний в расплавах полупроводников [60].

Изменение эффективной массы носителей заряда при плавлении полупроводников до настоящего времени в литературе не рассматривалось за исключением нашего сообщения [60]. В данном случае сделана попытка оценить изменения эффективной массы электронов и их

подвижности при плавлении германия и кремния, опираясь на значения электронной составляющей энтропии плавления для этих веществ. Подставляя значение  $\varepsilon_L$ , согласно (42), в уравнение (35) и решая полученное соотношение относительно  $m_L^*$ , будем иметь

$$m_L^* = \frac{2\sqrt{2}(m_n^* m_p^*)^{3/4} (\varepsilon_n \varepsilon_p)^{1/3}}{n(3n_L/\pi)^{1/3}} \exp(\Delta S_{el}/R). \quad (43)$$

Из этого уравнения следует, что эффективную массу плотности состояний электронов в расплаве можно рассчитать, зная концентрацию  $n_L$  и электронную составляющую энтропии плавления  $\Delta S_{el}$ . Остальные величины, входящие в уравнение (43), хорошо известны по крайней мере для германия и кремния. Значения  $n_L$  и  $\Delta S_{el}$  можно оценить независимым путем, опираясь на экспериментальные данные либо на очевидные модельные представления. В частности, концентрация электронов в расплавах германия и кремния может быть оценена, исходя из допущения о разрушении пространственной системы гомеоплярных связей и освобождении четырех валентных электронов в расчете на каждый атом. При этом необходимо внести поправку на спин-орбитальное взаимодействие и на сохранение части электронов в связанном состоянии (см. [11,55,56]) в связи с наличием в расплавах структурных дефектов типа кластеров, объемная доля которых достаточно надежно оценивается из экспериментальных данных по вязкости и плотности или скорости ультразвука (см. [23,24,38,61,62]). Произведенные на этой основе оценки величины  $n_L$  хорошо согласуются с экспериментальными данными по определению коэффициента холла [11,58]. При проведении расчетов в настоящей работе были использованы следующие значения концентрации электронов в жидкой фазе: для германия  $n_L = 1.7 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , для кремния  $n_L = 2 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  (по данным измерений коэффициента Холла [55,58] и модельной оценки [63] при учете спин-орбитального взаимодействия и объемной доли кластеров).

Используя значения  $\Delta S_{el}$  (I),  $\Delta S_{el}$  (II) и  $\Delta S_{el}$  (III) (табл. 3), мы при помощи соотношения (43) произвели расчеты эффективной массы плотности состояний в расплавах германия и кремния. Отметим, что при анализе явлений переноса решающую роль играет не эффективная масса плотности состояний, а эффективная масса электронов проводимости. Однако для металлических расплавов вследствие квадратичного закона дисперсии и сферической формы поверхности Ферми указанные две величины тождественны. Соответствующая величина в твердом состоянии определяется из соотношения (см. [64])

$$\frac{1}{m_s^*} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} \right), \quad (44)$$

где  $m_s^*$  — эффективная масса электронов проводимости;  $m_1^*$ ,  $m_2^*$ ,  $m_3^*$  — главные значения тензора эффективной массы для анизотропного квадратичного закона дисперсии в кристалле кубической сингонии. Учи-

тывая особенность зонной структуры германия и кремния, обуславливающие наличие продольной  $m_n^*(L)$  и поперечной  $m_n^*(T)$  эффективных масс электронов проводимости, можем записать

$$m_1^* = m_2^* = m_n^*(L), \quad m_3^* = m_n^*(T). \quad (45)$$

С учетом (45) уравнение (44) примет вид

$$\frac{1}{m_s^*} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_n^*(L)} + \frac{1}{m_n^*(T)} \right). \quad (46)$$

При проведении расчетов мы использовали экспериментальные значения скачка термоэдс при плавлении германия и кремния, которые были получены в работах [65,66], значения энтропии плавления и составляющих  $\Delta S_{\text{vib}}$  и  $\Delta S_{\text{pos}}$  для германия и кремния согласно данным [8,29] и, наконец, значения продольной и поперечной эффективной массы электронов, а также ширины запрещенной зоны при температуре плавления германия и кремния по данным [47,67]. Результаты всех расчетов представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Значения эффективной массы и подвижности электронов для германия и кремния в твердой и жидкой фазах при температуре плавления

Вещество	$m_L^* \cdot 10^{31}$ , кг			$m_s^* \cdot 10^{31}$ , кг	$m_L^*/m_s^*$			$u_n(L)$ , см <sup>2</sup> /В·с	$u_c(s)$ , см <sup>2</sup> /В·с	$\frac{u_n(L)}{u_p(s)}$
	1	2	3		1	2	3			
Германий	10.6	8.1	7.0	1.1	9.7	7.4	6.4	0.5	37.5	$1.3 \cdot 10^{-3}$
Кремний	19.2	17.8	16.6	2.4	8.1	7.5	7.0	0.3	15.4	$2.0 \cdot 10^{-2}$

В колонках 1, 2, 3 приведены результаты расчетов на основе данных по  $\Delta S_{\text{el}}(I)$ ,  $\Delta S_{\text{el}}(II)$ ,  $\Delta S_{\text{el}}(III)$  соответственно.

Анализ данных приведенных в этой таблице, позволяет сделать заключение о том, что в процессе плавления рассматриваемых веществ эффективная масса электронов проводимости значительно увеличивается, причем величина скачка эффективной массы электронов достигает почти порядка.

Описанная ситуация должна предопределять соответствующее резкое уменьшение подвижности электронов. В этой связи остановимся теперь на оценке изменения подвижности электронов при плавлении германия и кремния.

В расплавах германия и кремния подвижности электронов рассчитывали при помощи известного соотношения  $u = R\sigma$ , используя экспериментальные и расчетные значения концентрации электронов, в жидкой фазе по данным [55,58]. В твердом состоянии подвижность электронов вблизи температуры плавления германия и кремния рассчитывали при помощи надежно установленных эмпирических соотношений (см. [47,67]).

$$\text{Для германия } u_n(S) = 3800(300/T)^{1.66}, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \quad (47)$$

$$\text{для кремния } u_n(S) = 14500(300/T)^{2.6}, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \quad (48)$$

где  $T$  выражена в К.

Естественно, рассчитанные при помощи уравнений (47) и (48) значения подвижности электронов в кристаллах германия являются приближенными, поскольку получены путем экстраполяции приведенных зависимостей к соответствующим температурам плавления, однако они правильно передают порядок величин.

Это обстоятельство было проверено путем расчета величины электропроводности германия и кремния с использованием полученных значений подвижности электронов [60] по формуле

$$\sigma = n_i e (u_n + u_p) \quad (49)$$

и сопоставления полученных значений электропроводности с надежно установленными экспериментальными данными [25,11]. В выражении (49)  $n_i$  — концентрация собственных носителей заряда в кристаллах германия и кремния, которая, согласно [47,67], определялась по следующим формулам:

$$\text{для германия } n_i^2 = 3.1 \cdot 10^{32} T^3 \exp(-0.785/kT), \text{ см}^{-3}, \quad (50)$$

$$\text{для кремния } n_i^2 = 1.5 \cdot 10^{33} T^3 \exp(-1.21/kT), \text{ см}^{-3}, \quad (51)$$

где  $T$  выражена в К,  $kT$  — в эВ.

Значения подвижности дырок  $u_p$  рассчитывали с помощью соотношений, аналогичных уравнениям (47) и (48) и приведенным в работах [47,67].

Оказалось, что рассчитанные таким путем значения проводимости расходятся с экспериментальными данными в пределах величин погрешности при измерении последних. Следовательно, температурную зависимость подвижности электронов вблизи температур плавления германия и кремния можно считать установленной достаточно надежно. На основе полученных данных для твердой и жидкой фаз мы построили температурную зависимость подвижности электронов в окрестности фазового перехода кристалл-расплав для германия и кремния. Результаты представлены на рис. 5. Нетрудно видеть, что плавление сопровождается уменьшением подвижности электронов. В результате плавления подвижность электронов в германии уменьша-

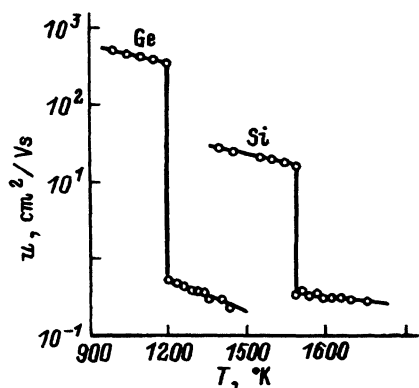


Рис. 5. Температурная зависимость подвижности электронов в германии и кремнии в окрестности температуры фазового перехода кристалл-расплав.

ется в 145 раз, а в кремнии — в 50 раз. Следует отметить, что подвижности электронов в жидкой фазе для германия и кремния по порядку величин близки, и различия следуют практически целиком отнести на счет более высокой подвижности носителей в кристаллическом германии по сравнению с кремнием.

Наблюдаемое уменьшение подвижности электронов при плавлении германия и кремния четко коррелирует с отмеченными выше изменениями эффективной массы электронов проводимости и, таким образом, объясняется существенными изменениями энергетического спектра носителей заряда в процессе фазового перехода кристалл-расплав по типу полупроводник-металл. Расчеты эффективной массы электронов и их подвижности, в основу которых были заложены данные по электронной составляющей энтропии плавления германия и кремния, свидетельствуют о том, что использованные величины электронной составляющей энтропии плавления представляют собой физически реальные характеристики процесса плавления ковалентных кристаллов, обусловленные глубокими изменениями состояния электронной подсистемы в процессе фазового перехода кристалл-расплав.

### Список литературы

- [1] А.Р. Регель. *Исследования по электронной проводимости жидкостей* (Л., 1956).
- [2] А.Р. Регель. Уч. записки ЛГПИ им. А.И.Герцена, 197, 187 (1958).
- [3] A.R. Regel, V.M. Glazov. *Physics of Disordered Materials*, ed. by D.Adler, H.Fritzsche, S.Ovshinsky (Plenum Press, N.Y.-London, 1985) p. 275.
- [4] А.Р. Регель, В.М. Глазов. Журн. физ. химии, 67, 1969 (1993).
- [5] Я.М. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (М.; Л., изд-во АН СССР, 1945).
- [6] N.F. Mott. Proc. Roy. Soc. A, 146, 465 (1934).
- [7] В.М. Глазов. Журн. физ. химии, 46, 606 (1972).
- [8] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Периодический закон и физические свойства электронных расплавов* (М., Наука, 1978).
- [9] И.Р. Вильсон. *Структура жидких металлов и сплавов* (М., Металлургия, 1972).
- [10] А.Р. Регель, В.М. Глазов. Вестн. АН СССР, № 7, 75 (1967).
- [11] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Физические свойства электронных расплавов* (М., Наука, 1980).
- [12] В.М. Глазов, Н.Н. Глаголева, В.А. Нагиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 11, 1181 (1975).
- [13] В.М. Глазов, М.К. Касимова. Электрон. техн. сер. 14. Материалы, № 1, 66 (1968).
- [14] В.М. Глазов, А.Н. Крестовников, Г.Л. Малютина. ДАН СССР, 175, 631 (1967).
- [15] В.М. Глазов, А.Н. Крестовников, А.С. Бурханов. *Полупроводниковые соединения Si<sub>3</sub>V<sup>VI</sup>*. Обзоры электронной техники (М., ЦНИИ «Электроника», 1972).
- [16] В.М. Глазов, А.Н. Крестовников, В.А. Нагиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 10, 586 (1974).
- [17] В.М. Глазов, А.Н. Крестовников, Р.А. Кулиев. Журн. физ. химии, 45, 2671 (1975).
- [18] В.М. Глазов, А.Ю. Манделевич. Электрон. техн., сер. 14, Материалы, № 1, 114 (1968).
- [19] В.М. Глазов, В.А. Нагиев, Р.С. Куриев. Изв. вузов. Цв. металлургия, № 5, 116 (1972).
- [20] В.М. Глазов, Л.М. Павлова. *Химическая термодинамика и фазовые равновесия* (М., Металлургия, 1988).
- [21] А.Р. Уббелоде. *Расплавленное состояние вещества* (М., Металлургия, 1982).



- [22] N.E. Cusack, J.E. Enderby. Proc. Phys. Soc., **75**, 395 (1960).
- [23] А.Р. Регель, В.М. Глазов. ФТП, **17**, 1729 (1983).
- [24] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Закономерности формирования структуры электронных расплавов* (М., Наука, 1982).
- [25] В.М. Глазов, С.И. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [26] В.М. Глазов, В.И. Тимошенко. Журн. физ. химии, **55**, 1448 (1981).
- [27] А.Р. Регель, В.М. Глазов, А.А. Айвазов. ФТП, **8**, 522 (1974).
- [28] А.А. Айвазов, В.М. Глазов, А.Р. Регель. *Энтропия плавления полупроводников*, сер. 6, Материалы, (М., ЦНИИ «Электроника», 1977) вып. 4 (542).
- [29] В.М. Глазов, А.А. Айвазов. *Энтропия плавления металлов и полупроводников* (М., Металлургия, 1980).
- [30] А.Р. Регель, В.М. Глазов, А.А. Айвазов, Л.М. Павлова. ФТП, **10**, 1939 (1976).
- [31] Б.Н. Иванов. В кн.: *Теплофизические свойства жидкостей* (М., Наука, 1973) с. 43.
- [32] E.N. Andrade. Phyl. Mag., **17**, 497 (1934).
- [33] E.N. Andrade, E.R. Dobbs. Proc. Roy. Soc. A, **211**, 12 (1952).
- [34] В.М. Глазов, А.А. Айвазов, В.И. Тимошенко. *Тез. докл. Всес. конф. по распространению акустических волн в жидкостях* (Ашхабад, 1974).
- [35] В.М. Глазов, А.А. Айвазов, В.И. Тимошенко. Журн. физ. химии, **51**, 319 (1977).
- [36] E.S. Post. Canad. J. Phys., **31**, 112 (1953).
- [37] В.М. Глазов, А.А. Айвазов, В.И. Тимошенко. Журн. физ. химии, **52**, 1276 (1978).
- [38] А.Р. Регель, В.М. Глазов, С.Г. Ким. ФТП, **20**, 1353 (1986).
- [39] А.Р. Регель, Б.А. Котов, Н.М. Окунева, А.Л. Шах-Будагов. ФТТ, **9**, 1227 (1967).
- [40] В.И. Костриков, Д.О. Гумбатов. Журн. физ. химии, **42**, 46 (1968).
- [41] А.Н. Крестовников, В.А. Евсеев, А.С. Охотин, В.М. Глазов. ДАН СССР, **178**, 1051 (1968).
- [42] В.И. Ивлев. Журн. физ. химии, **64**, 578 (1990).
- [43] В.М. Глазов, А.А. Айвазов, В.Б. Кольцов. Журн. физ. химии, **65**, 3405 (1991).
- [44] В.К. Shakraverdy. J. Phys. Chem. Sol., **30**, 454 (1969).
- [45] В.М. Глазов, В.И. Тимошенко, А.А. Айвазов. Журн. физ. химии, **51**, 2202 (1977).
- [46] Д.С. Стилбанс. *Физика полупроводников* (М., Сов. радио, 1967).
- [47] R.A. Smith. *Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge-London-N.Y.-Melburn, 1978).
- [48] О. Маделунг. *Физика полупроводниковых соединений из элементов III и V групп* (М., Мир, 1987).
- [49] Я.А. Угай. *Введение в химию полупроводников* (М., Высш. шк., 1975).
- [50] В.М. Глазов, В.И. Тимошенко. Журн. физ. химии, **51**, 2193 (1977).
- [51] Г.М. Кузнецов, В.А. Ротенберг. Журн. физ. химии, **46**, 3081 (1972).
- [52] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика* (М., Наука, 1964).
- [53] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников* (М., Наука, 1978).
- [54] А.Р. Регель, В.М. Глазов, А.А. Айвазов, В.Б. Кольцов. ДАН СССР, **259**, 1353 (1981).
- [55] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов. ФТП, **14**, 2139 (1980).
- [56] В.М. Глазов, А.А. Айвазов, В.Б. Кольцов. ФТП, **14**, 1532 (1980).
- [57] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, С. Гафоров. ФТП, **16**, 1959 (1982).
- [58] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.А. Курбатов. ФТП, **22**, 330 (1988).
- [59] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.А. Курбатов. ФТП, **22**, 330 (1988).
- [60] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов. ФТП, **22**, 330 (1988).
- [61] А.Р. Регель, В.М. Глазов, С.Г. Ким. В кн.: *Термодинамика и материаловедение полупроводников*, под ред. проф. В.М.Глазова (М., Металлургия, 1992) с. 75.
- [62] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Электрон. техн., серия 6, Материалы*, вып. 9 (194), 7 (1984).
- [63] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская. Изв. АН СССР, Неорг. матер., **1**,307 (1965).

- [64] И.М. Цидильковский. *Зонная структура полупроводников* (М., Наука, 1978).  
[65] В.М. Глазов, А.А. Айвазов, В.А. Евсеев. *ФТП*, **3**, 1124 (1969).  
[66] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.А. Курбатов. *ФТП*, **20**, 2159 (1986).  
[67] В.М. Глазов, В.С. Земсков. *Физико-химические основы легирования полупроводников* (М., Наука, 1967).

Редактор В.А. Чалдышев

## Melting entropy of semiconductors

*A.R.Regel, V.M.Glazov*

Moscow State Institute of Electronic Technology, 103498 Moscow

---