

Термическое расширение и характеристики прочности межатомной связи в расплавах соединений $A^{III}B^V$ (AlSb, InSb, GaSb, InAs, GaAs)

© В.М. Глазов, О.Д. Щеликов

Московский институт электронной техники,
103498 Москва, Россия

(Получена 2 апреля 1997 г. Принята к печати 9 октября 1997 г.)

Термометрически и методом проникающего γ -излучения исследована температурная зависимость удельного объема расплавов соединений $A^{III}B^V$. Сделана оценка коэффициентов термического расширения расплавов при различных температурах. Опираясь на близость строения расплавов и упругого континуума, на основе полученных результатов по тепловому расширению произведены расчеты характеристических дебаевских температур и среднеквадратичных динамических смещений атомов в структуре ближнего порядка расплавов соединений $A^{III}B^V$. Показано заметное изменение указанных характеристик при переходе из твердого состояния в жидкое, что свидетельствует о значительных изменениях колебательного спектра при плавлении соединений $A^{III}B^V$. Отмечено увеличение коэффициентов термического расширения при нагреве расплавов исследованных соединений. Отмечено, что оно свидетельствует о дальнейшем уменьшении прочности межатомных связей в расплавах по мере роста температуры.

Совокупность электрических и магнитных свойств свидетельствует о том, что плавление полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ сопровождается резким увеличением концентрации носителей заряда, в результате чего электропроводность достигает величины, свойственной расплавленному металлу, и по классификации Регеля соединения типа $A^{III}B^V$ плавятся по типу полупроводник–металл [1–4].

Высокотемпературные свойства соединений $A^{III}B^V$ изучены недостаточно подробно. Между тем результаты таких исследований представляют интерес в связи с разработкой технологии и аппаратуры для получения образцов соединений в виде монокристаллов и эпитаксиальных структур с их участием.

Конкретно результаты исследований объемных свойств и теплового расширения могут быть использованы при проведении теплофизических расчетов и конструктивных особенностей реакторов в связи с аномальными (по типу воды) объемными изменениями соединений группы $A^{III}B^V$ при их переходе из жидкого состояния в твердое [5].

В работах [1–5] были выполнены исследования плотности соединений $A^{III}B^V$ в широком диапазоне температур, включая жидкую фазу. Однако высокотемпературная часть была исследована недостаточно, особенно для арсенидов галлия и индия. С целью более глубокого выяснения физико-химической природы расплавов этих соединений в настоящей работе предпринято детальное исследование температурной зависимости удельного объема их расплавов с последующим расчетом таких характеристик прочности межатомной связи, как коэффициент термического расширения, характеристическая температура Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия.

Для решения поставленной задачи были синтезированы соединения InSb, GaSb, AlSb, InAs, GaAs. При проведении исследований использовались крупнокристалли-

ческие (GaAs, InAs) или монокристаллические (InSb, GaSb, AlSb) образцы соединений.

Плотность расплавов (за исключением GaAs) определяли термометрическим методом, следя за уровнем расплава в калиброванной фигурной кварцевой ампуле. В случае AlSb ампула покрывалась изнутри зеркальным слоем пироуглерода. Плотность GaAs определяли методом проникающего γ -излучения. Более подробно конструкция установок и методика проведения исследования описаны в работах [4,6].

На рис. 1 представлены зависимости удельных объемов (V_{sp}) от температуры для исследованных соединений.

Обработка результатов измерений по методу наименьших квадратов дает возможность представить их в виде интерполяционных уравнений первой степени, характеризующих температурную зависимость плотности в исследованном интервале температур

$$\frac{1}{V_{sp}} = d = A + B(T - T_m), \quad (1)$$

где T_m — температура плавления. В табл. 1 представлены значения коэффициентов A и B уравнений типа (1) для всех изученных соединений $A^{III}B^V$.

Таблица 1. Значения коэффициентов в уравнениях типа (1) температурной зависимости плотности расплавов соединений типа $A^{III}B^V$

Вещество	$A \pm \Delta A$	$-(B \pm \Delta B) \cdot 10^3$
InSb	6.466 ± 0.0212	0.675 ± 0.128
InAs	5.880 ± 0.024	1.155 ± 0.251
GaSb	6.033 ± 0.016	0.582 ± 0.082
GaAs	5.71 ± 0.0016	1.06 ± 0.039
AlSb	4.75 ± 0.081	2.27 ± 0.643

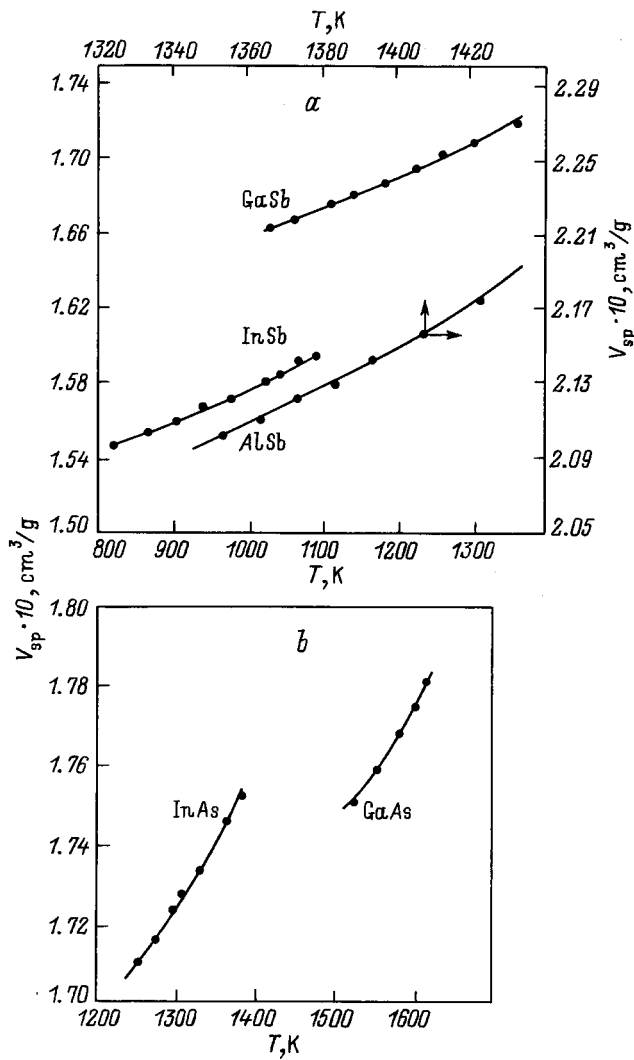


Рис. 1. Температурная зависимость удельных объемов расплавов соединений A^{III}B^V: *a* — антимониды алюминия, галлия и индия, *b* — арсениды галлия и индия.

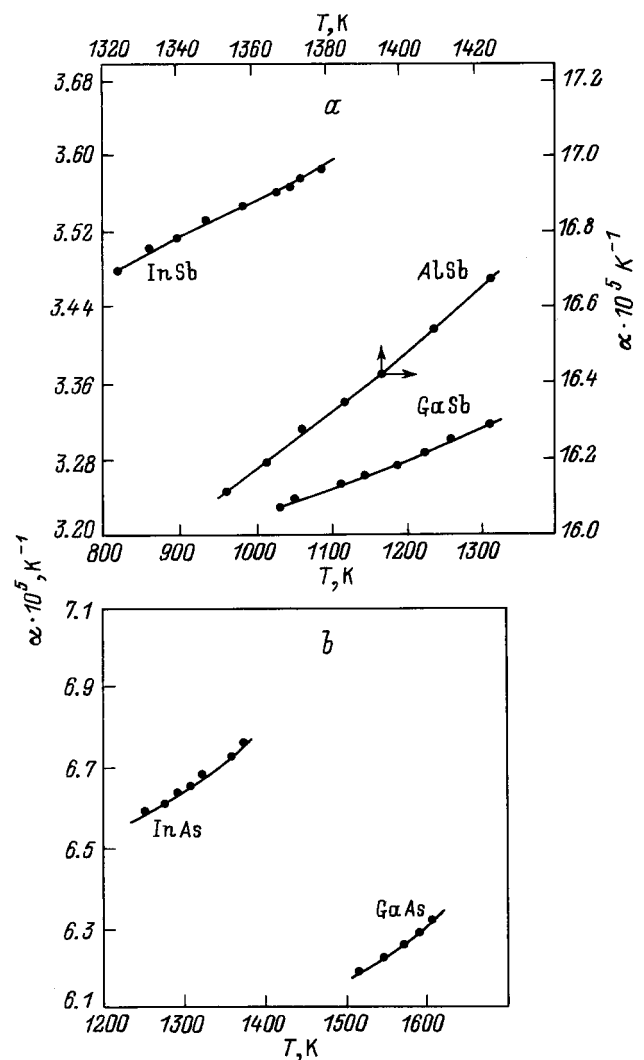


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов термического расширения расплавов соединений A^{III}B^V: *a* — антимониды алюминия, галлия и индия, *b* — арсениды галлия и индия.

На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты термического расширения по уравнению

$$\alpha = \frac{1}{3V_{sp}} \left(\frac{\partial V_{sp}}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

Температурная зависимость коэффициентов термического расширения расплавов исследованных соединений показана на рис. 2.

Из данных по термическому расширению рассчитали характеристические температуры Дебая, используя для этой цели соотношение, полученное Сиротой [7], путем комбинаций уравнений Линдемана–Бореллиуса и Грюнайзена:

$$\theta = 19.37 \left(\bar{A} V_M^{2/3} \alpha \right)^{-1/2}, \quad (3)$$

где \bar{A} — среднеквадратичный атомный вес, V_M — молекулярный объем.

Следует отметить, что расчет температур Дебая по уравнению (3), согласно [8,9], вполне применим к расплавам, поскольку исходные соотношения Линдемана–Бореллиуса и Грюнайзена, равно, как и само понятие характеристической температуры, получены для упругого изотропного континуума, который гораздо более сходен с жидкостью нежели с кристаллом даже с кубической структурой. Значения температур Дебая позволяют рассчитать среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в расплаве. Для расчетов использовали соотношение Дебая–Валлера:

$$\bar{u}^2 = 4.3 \cdot 10^{-14} \left[\frac{D(\theta/T)}{\theta/T} + \frac{1}{4} \right] / \bar{A} \cdot \theta, \quad (4)$$

где $D(\theta/T)$ — функция Дебая, значения которой приведены в работе [10].

Следует отметить, что при строгом подходе выражение (4) можно использовать при сравнительно низких

Таблица 2. Значения коэффициентов термического расширения, температур Дебая и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в расплавах соединений $A^{III}B^V$

Вещество	$\alpha_L \cdot 10^4$, К ⁻¹	θ_L , К	$\alpha_s \cdot 10^6$, К ⁻¹	θ_s , К	$\sqrt{\bar{u}^2}$, Å	$\bar{m}\theta^2 \cdot 10^{18}$, г · К ²
InSb	0.348	115	5.9	250	0.471	2.57
InAs	0.650	96	5.2	322	0.765	1.430
GaSb	0.320	135	2.4	274	0.484	2.90
GaAs	0.620	124	5.6	476	0.764	1.84
AlSb	1.59	62	4.9	341	1.319	0.484

температурах ($T < \theta/8$). При более высоких температурах ($T > 1.6\theta$) для расчетов среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия рекомендуется выражение [10]

$$\bar{u}^2 = 1.52 \cdot 10^{-20} \cdot T(V^{1/3}E)^{-1}, \quad (5)$$

где V — молярный (атомный) объем; E — модуль упругости, определение которого для расплава проблематично.

В то же время известно [10], что модуль Юнга связан с температурой Дебая следующим соотношением:

$$\theta = \frac{1.68 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{E}}{\bar{A}^{1/3} d^{1/6}}, \quad (6)$$

где \bar{A} — среднеквадратичный атомный вес; d — плотность. Определяя значение модуля Юнга из выражения (6) и подставляя его в уравнение (5), получаем

$$\bar{u}^2 = \frac{4.29 \cdot 10^{-14} T}{\bar{A}\theta^2}. \quad (7)$$

Заметим, что по формулам (4) и (7) мы получаем усредненное значение $\sqrt{\bar{u}^2}$; понятно, что они должны быть различными для подсистем A и B . Однако, учитывая несущественные различия в атомных массах атомов в исследованных соединениях, мы возможными различиями величин $\sqrt{\bar{u}^2}$ пренебрегаем.

Были оценены также значения $\bar{m}\theta^2$, характеризующие энергетику структуры ближнего порядка соответствующих расплавов.

Результаты расчетов по уравнениям (2)–(7) при температуре плавления соответствующих соединений $A^{III}B^V$ приведены в табл. 2. Следует отметить, что расчеты величин $\sqrt{\bar{u}^2}$ по формулам (4) и (7) дают практически совпадающие результаты.

При сравнении этих данных с соответствующими величинами для кристаллических соединений $A^{III}B^V$ при комнатной температуре оказывается, что коэффициенты термического расширения в жидкой фазе значительно больше, а температуры Дебая значительно меньше по сравнению с твердой фазой. Заметно возрастают также среднеквадратичные динамические смещения атомов из

положения равновесия в расплаве. Все эти факты свидетельствуют о существенном ослаблении сил сцепления между частицами при переходе рассматриваемых веществ из твердого состояния в жидкое. Коэффициенты термического расширения заметно увеличиваются с ростом температуры (рис. 2). Это свидетельствует о дальнейшем уменьшении прочности межатомных связей в расплавах соединений $A^{III}B^V$ при их нагревании.

Существенные различия характеристик прочности межатомной связи в твердой и жидкой фазах указывают на то, что процесс плавления производит весьма серьезные изменения в характере колебательного спектра атомов рассмотренных веществ.

Таким образом, проведенные исследования термического расширения расплавов соединений группы $A^{III}B^V$ позволили оценить характеристики прочности межатомной связи и получить значения усредненных температур Дебая, коэффициентов термического расширения и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка. Эти результаты, особенно при сравнении их с соответствующими величинами для кристаллических веществ при низких температурах, в известной степени раскрывают физическую природу изменений, происходящих в процессе фазового перехода кристалл-расплав.

Список литературы

- [1] А.Р. Регель. В кн.: *Строение и физические свойства веществ в жидком состоянии* (Киев, Изд-во ГКУ, 1954) с. 117.
- [2] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Периодический закон и физические свойства электронных расплавов* (М., Наука, 1978).
- [3] А.Р. Регель, Н.П. Мокровский. *ЖТФ*, **22**, 1281 (1952).
- [4] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [5] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, С.Б. Евгеньев. *ЖФХ*, **43**, 378 (1969).
- [6] В.М. Глазов, М. Вобст, В.И. Тимошенко. *Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников* (М., Металлургия, 1989).
- [7] Н.Н. Сирота, С.Н. Чижевская. *Физика и физико-химический анализ* (М., Госстройиздат, 1957) с. 138.
- [8] В.М. Глазов, М. Касимова, А.Р. Регель. *ФТП*, **13**, 2049 (1979).
- [9] В.М. Глазов, О.Д. Щеликов. *ФТП*, **18**, 662 (1984).
- [10] И.Н. Францевич. В кн.: *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов* (Киев, Изд-во АН СССР, 1956) вып. III, с. 3.

Редактор В.В. Чалдышев

Thermal expansion and strength characteristics of interatomic bonds in melts of III–V (AlSb, GaSb, InSb, GaAs, InAs) compounds

V.M. Glasov, O.D. Shelikov

Moscow Institute of Electronic Engineering,
103498 Moscow, Russia