

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Si–As–P

© 2001 г. Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, Э. А. Долгополова

Воронежский государственный университет

На основании построения по данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализа диаграммы состояния политермического разреза $\text{SiAs}_2\text{--As}_{0,66}\text{P}_{0,33}$ установлено наличие в тройной системе Si–As–P трех перитектических четырехфазных превращений II класса, осуществляемых при 1080 К, 1060 К и 923 К. Анализ фазовых равновесий в системе Si–As–P с учетом полученных данных позволил построить топологическую схему диаграммы состояния данной системы.

Полупроводниковые соединения $A^{\text{IV}}B^{\text{V}}$ характеризуются ярко выраженной анизотропией свойств, являющейся результатом их низкосимметричного кристаллохимического строения [1]. Вследствие этого соединения данного класса обладают интересными электрофизическими и оптическими свойствами, что делает их весьма перспективными материалами, например, при создании детекторов инфракрасного излучения. Особый интерес с этой точки зрения представляют твердые растворы на основе арсенидов и фосфидов кремния [2]. Возможность непрерывного изменения свойств системы при изменении состава открывает широкие перспективы при создании материалов с заданными свойствами.

Решение проблемы управляемого синтеза твердых растворов на основе соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{V}}$ возможно лишь на основе знания характера фазовых равновесий в соответствующей тройной системе Si–As–P. Ввиду сложности экспериментального исследования из-за высоких температур и давлений область высоких концентраций летучих компонентов – фосфора и мышьяка указанной системы практически не изучена. Это не позволяет представить полную картину фазовых равновесий в системе и провести их анализ. Поэтому в настоящей работе было осуществлено экспериментальное исследование политермического разреза $\text{SiAs}_2\text{--As}_{0,66}\text{P}_{0,33}$, что дало возможность построения общей схемы фазовых процессов и анализа равновесий в тройной системе Si–As–P.

Поскольку в системах Si–As и Si–P имеется по две промежуточные фазы, а γ -фаза в системе As–P образуется по перитектической схеме, в тройной системе Si–As–P возможно присутствие восьми твердых фаз, что значительно осложняет анализ фазовых равновесий в системе. В соответствии с общими правилами полиэдрации многокомпонентных систем [3], общее число секущих разрезов может достигать пяти для

системы Si–As–P. Однако, поскольку диарсенид кремния разлагается по перитектической схеме, разрезы, проходящие через фигуративную точку этого соединения не будут квазибинарными, как и сечения с участием промежуточной γ -фазы системы фосфор – мышьяк.

В настоящей работе методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа изучен политермический разрез, проходящий через фигуративные точки диарсенида кремния и промежуточной γ -фазы состава $\text{As}_{0,66}\text{P}_{0,33}$ системы фосфор – мышьяк. Результаты ДТА представлены на рис. 1 в виде фазо-

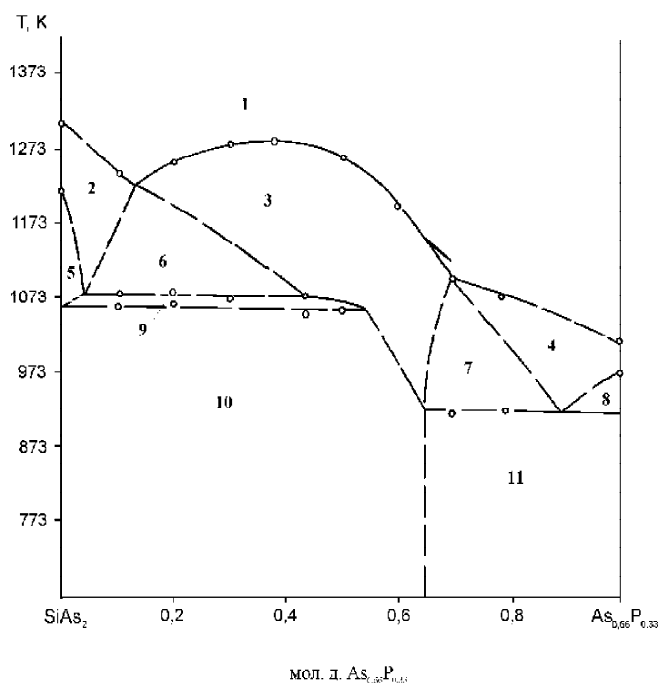


Рис. 1. Фазовая диаграмма политермического разреза $\text{SiAs}_2\text{--As}_{0,66}\text{P}_{0,33}$: 1 – L; 2 – L + SiAs; 3 – L + SiP₂; 4 – L + (As); 5 – L + SiAs + SiAs₂; 6 – L + SiAs + SiP₂; 7 – L + (As) + SiP₂; 8 – L + (As) + γ ; 9 – L + SiAs₂ + SiP₂; 10 – SiP₂ + (As); 11 – SiP₂ + γ

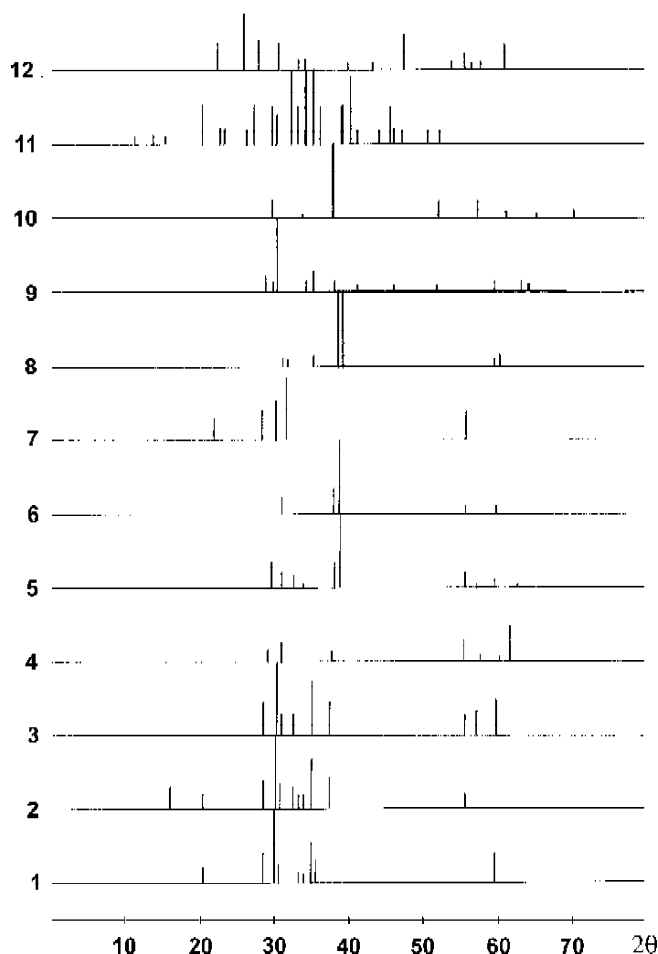


Рис. 2. Штрих-диаграммы образцов системы $\text{SiAs}_2\text{-As}_{0.66}\text{P}_{0.33}$: 1 – $(\text{SiAs}_2)_{0.9}\gamma_{0.1}$; 2 – $(\text{SiAs}_2)_{0.8}\gamma_{0.2}$; 3 – $(\text{SiAs}_2)_{0.7}\gamma_{0.3}$; 4 – $(\text{SiAs}_2)_{0.5}\gamma_{0.5}$; 5 – $(\text{SiAs}_2)_{0.4}\gamma_{0.6}$; 6 – $(\text{SiAs}_2)_{0.3}\gamma_{0.7}$; 7 – SiP_2 ; 8 – γ ; 9 – SiAs_2 ; 10 – As ; 11 – SiAs ; 12 – SiP

вой диаграммы разреза. При анализе экспериментальных данных обращает на себя внимание наличие горизонталей при 1060 и 1080 К для сплавов, содержащих менее 60 мол. % $\text{As}_{0.66}\text{P}_{0.33}$. Рентгенофазовый анализ образцов (рис. 2), принадлежащих этому концентрационному интервалу, указывает на присутствие характерных пиков диарсенида, дифосфида кремния и смещенных линий мышьяка (твердый раствор на основе мышьяка (As)). В области составов с большим содержанием $\text{As}_{0.66}\text{P}_{0.33}$ на дифрактограммах появляются линии, характерные для промежуточной γ -фазы системы фосфор – мышьяк, а пики, характеризующие диарсенид кремния, пропадают. На фазовой диаграмме разреза при этом регистрируется горизонталь при 923 К. Объяснить характер равновесий данного поллитермического сечения можно, исходя из общего вида Т–х–у диаграммы тройной системы.

На рис. 3 представлена схема, иллюстрирующая протекающие в системе процессы. Наличие горизонталей при 1080 К можно сопоставить с четырехфазным превращением, осуществляемом в т. С. При этой температуре идет фазовая реакция $L + \text{SiAs} \rightarrow \text{SiP}_2 + \text{SiAs}_2$,

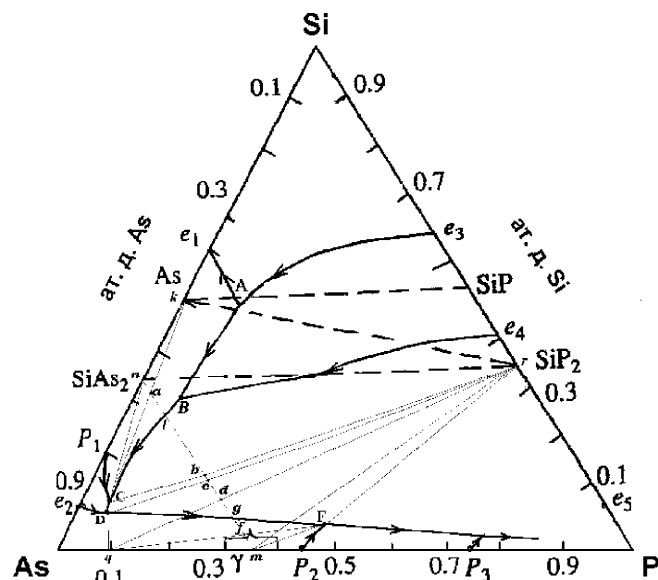


Рис. 3. Схема фазовых процессов в тройной системе Si–As–P

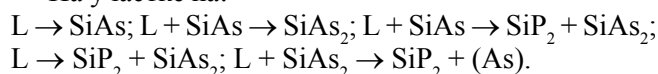
относящаяся к перитектическим процессам П класса. В т. D образовавшийся SiAs_2 реагирует с расплавом в соответствии с уравнением $L + \text{SiAs}_2 \rightarrow \text{SiP}_2 + (\text{As})$, причем этот процесс также является перитектическим. На плоскости концентрационного треугольника эти четырехфазные превращения отображаются трапециями Snkg и Dnq , соответственно. В обоих случаях фигуративная точка жидкости (C и D) находится вне треугольников, соединяющих точки твердых фаз, участвующих в превращениях, что подтверждает перитектический характер превращений. Как было установлено ранее [4], в т. В осуществляется перитектическое превращение, при котором кристаллы фосфида кремния растворяются с образованием двух фаз – арсенида и дифосфида кремния: $L + \text{SiP} \rightarrow \text{SiAs} + \text{SiP}_2$. Данные, полученные в настоящей работе, указывают, что вдоль кривой BC идет их совместная кристаллизация: $L \rightarrow \text{SiAs} + \text{SiP}_2$. По кривой моновариантного равновесия p_1C осуществляется перитектический процесс $L + \text{SiAs} \rightarrow \text{SiAs}_2$. Четырехфазному превращению в т. С предшествуют два процесса: $L \rightarrow \text{SiP}_2 + \text{SiAs}_2$ (кривая CD) и $L \rightarrow \text{SiAs}_2 + (\text{As})$ (кривая e_2D).

Очевидно, что при более низкой температуре – 923 К в системе проходит еще одна четырехфазная реакция, которая отображается на исследованном в настоящей работе разрезе горизонталью. В тройной системе это осуществляется в т. F и может быть описано уравнением $L + (\text{As}) \rightarrow \text{SiP}_2 + \gamma$. На схеме (рис. 3) этому процессу соответствует трапеция Fmqg . Выше по температуре протекают два процесса – вдоль кривой DF: $L \rightarrow \text{SiP}_2 + (\text{As})$ и вдоль p_2F : $L + (\text{As}) \rightarrow \gamma$.

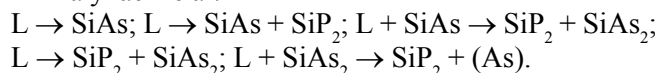
Рассмотрим кристаллизацию характерных сплавов исследованного нами разреза. Линия ликвидуса имеет три ветви соответственно первичной кристаллизации арсенида, дифосфида кремния и твердого раство-

ра на основе мышьяка (участки nl, lg и gm). Как видно из схемы, в этих точках плоскость разреза пересекают кривые моновариантных равновесий BC и DF. Четырехфазное равновесие $L + SiAs \rightarrow SiP_2 + SiAs_2$ реализуется для сплавов, принадлежащих концентрационному интервалу ab, что видно из схемы. Другое равновесие (участок nc) осуществляется для сплавов, составы которых принадлежат трапеции Dnrg. Сплавы с большим содержанием $As_{0,66}P_{0,33}$ принадлежат трапеции Fmqr, поэтому на участке dm реализуется фазовая реакция $L + (As) \rightarrow SiP_2 + \gamma$. Соответственно этому можно представить последовательность процессов кристаллизации характерных сплавов, принадлежащих тому или иному концентрационному интервалу.

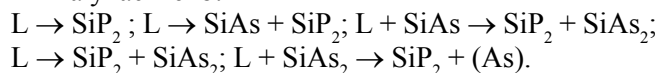
На участке na:



На участке al:



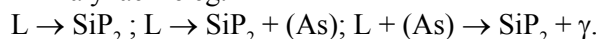
На участке lb:



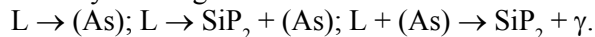
На участке bc:



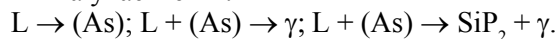
На участке cg:



На участке gf:



На участке fm:



Полученные в настоящей работе данные позволили охарактеризовать фазовые равновесия в тройной системе Si-As-P. В таблице представлены фазовые реакции, протекающие в неинвариантных точках системы Si-As-P. Температуры неинвариантных равновесий приведены как в соответствии с литературными данными, так и по результатам настоящей работы.

Таблица

Фазовые реакции в системе Si-As-P

№	T, K	Реакция	Система
1	1683	$L \rightarrow Si$	Si
2	1451	$L \rightarrow SiP_2$	Si-P
3	1443	$L \rightarrow SiP$	Si-P
4	1404	$L \rightarrow Si + SiP$	Si-P
5	1398	$L \rightarrow SiP + SiP_2$	Si-P
6	1385	$L + Si + SiP \rightarrow SiAs$	Si-As-P
7	1356	$L \rightarrow SiAs$	Si-As
8	1346	$L \rightarrow Si + SiAs$	Si-As
9	1283	$L + SiP \rightarrow SiAs + SiP_2$	Si-As-P
10	1217	$L + SiAs \rightarrow SiAs_2$	Si-As
11	1090	$L \rightarrow As$	As
12	1082	$L + SiAs \rightarrow SiP_2 + SiAs_2$	Si-As-P
13	1070	$L \rightarrow SiAs_2 + As$	Si-As
14	1063	$L + SiAs_2 \rightarrow SiP_2 + As$	Si-As-P
15	971	$L + As \rightarrow \gamma$	As-P
16	920	$L + As \rightarrow SiP_2 + \gamma$	Si-As-P
17	917	$L + \gamma \rightarrow P$	As-P
18	~900	$L + \gamma \rightarrow SiP_2 + P$	Si-As-P
19	866	$L \rightarrow P$	P
20	860	$L \rightarrow SiP_2 + P$	Si-P

Топологию фазовых диаграмм удобно изображать с помощью т.н. «flow diagrams». Основным их достоинством можно считать наглядность, причем в случае достаточно сложной системы с их помощью легко проследить за ходом кристаллизации сплавов различного состава. На рис. 4 представлена топологическая схема фазовых равновесий в системе Si-As-P. С помощью такой топологической диаграммы удобно расшифровывать фазовые процессы в системе, строить ее сечения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров Е.Г. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия. – Воронеж.: Изд. ВГУ, 1989. 208 с.
2. Семенова Г.В., Гончаров Е.Г. Твердые растворы с участием элементов пятой группы. М.: Изд. МФТИ. 2000. 160 С.
3. Захаров А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами.-М.: Металлургия, 1985. 134 с.
4. Семенова Г.В., Морозова А.А., Гончаров Е.Г. Анализ фазовых равновесий в системе Si-As-P. // Ж. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 658-660.

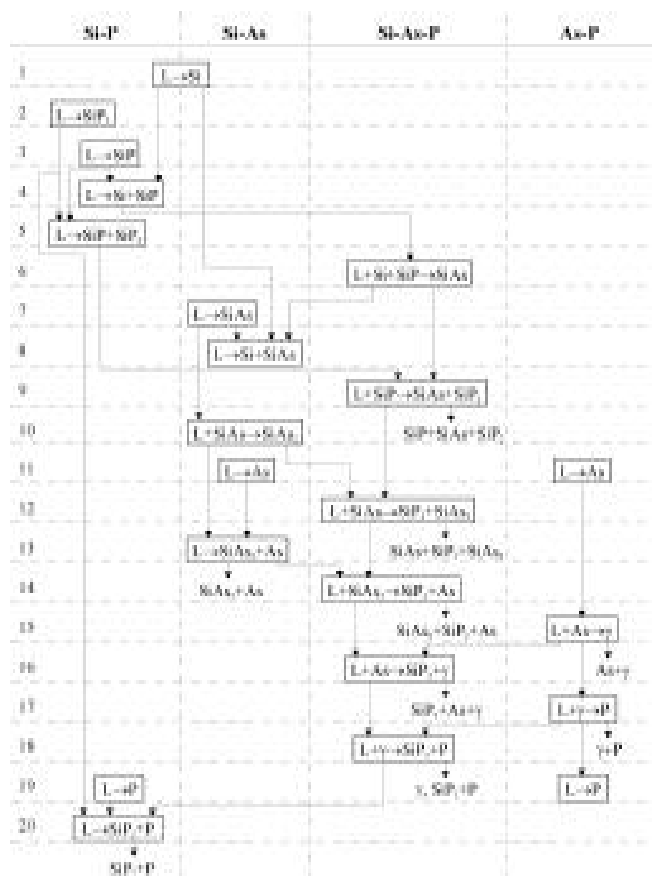


Рис. 4. Топологическая схема фазовых равновесий системы Si-As-P