

УДК 54-165:54-171:546.86'19

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ P-As-Sb

© 2005 г. Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, В.С. Горшков

Воронежский государственный университет

На основании исследования политермического разреза  $Sb - As_{0,66}P_{0,33}$  системы P – As – Sb методом дифференциально-термического анализа установлено, что в данной системе при температуре 943 К реализуется перитектическое четырехфазное равновесие  $L + \alpha + \gamma \leftrightarrow (P)$ , а разрез не является квазибинарным. Положение изотерм поверхности ликвидуса T-x-у проекции определено с помощью термодинамического расчета по модели регулярных растворов.

Многокомпонентные твердые растворы  $A^III B^V$  как тройные (InAsSb, InGaAs), так и четверные (GaInAsSb, InAsSbP, GaAlAsSb) используются для создания оптоэлектронных приборов (лазеров, светодиодов, фотодиодов) в спектральном диапазоне 2-5 мкм при 300 К. Существенным препятствием для еще более широкого применения этих материалов является наличие больших областей составов, недоступных для получения простым и относительно дешевым методом жидкофазной эпитаксии, вследствие реализации ограничений: по области несмешиваемости твердых растворов (т.е. области спинодального распада последних) и по условию молярных соотношений в расплаве.

Указанные недостатки могут быть преодолены путем создания пятикомпонентного твердого раствора  $In_x Ga_{1-x} As_y Sb_z P_{1-y-z}$ , позволяющего выращивать изопериодные материалы одного качественного состава сразу на четырех подложках: GaSb, InAs, GaAs, InP [1]. В этих твердых растворах присутствуют одновременно элементы V группы фосфор, мышьяк и сурьма. Характер взаимодействия в бинарных системах, образованных этими элементами, сильно различается, а фазовая диаграмма тройной системы P – As – Sb практически не изучена (что связано, в первую очередь, с очень высокими давлениями пара фосфора и мышьяка). Изучение этой системы представляет не только теоретический, но и практический интерес, т.к. существующие в ней фазовые равновесия будут влиять на характер фазовых превращений в пятикомпонентной полупроводниковой системе.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании и термодинамическом анализе фазовых равновесий в тройной системе P – As – Sb.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального исследования фазовых равновесий в тройной системе P-As-Sb был выбран политермический разрез  $Sb - P_{0,33}As_{0,66}$ . Состав

$P_{0,33}As_{0,66}$  лежит внутри области гомогенности промежуточной бертоллидной  $\gamma$ -фазы системы P – As; выбор этого состава обусловлен необходимостью оставаться в пределах области гомогенности  $\gamma$ -фазы при неизбежном отклонении состава образцов от заданного из-за высокой летучести компонентов.

Синтез образцов осуществляли однотемпературным методом в два этапа: предварительно синтезировали  $\gamma$ -фазу состава  $P_{0,33}As_{0,66}$ , а затем сплавляли ее с сурьмой. В качестве исходных компонентов использовали сурьму марки СУ-000, мышьяк ОСЧ-9-5 (очищали вакуумной сублимацией), фосфор ОСЧ-9-5. Взвешивание проводили при помощи весов ВЛР-200 с погрешностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г. Кварцевые ампулы с веществом вакуумировали до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-4}$  гПа.

Для получения образцов  $\gamma$ -фазы нагрев муфельной печи осуществляли следующим образом: поднимали температуру со скоростью 150 град/час до 910 К, после чего делали изотермическую выдержку в течение 1 часа, чтобы основная масса фосфора прореагировала, затем продолжали нагревание до температуры 1110 К (1090 К – температура плавления мышьяка, самого тугоплавкого компонента системы). После одночасовой выдержки, необходимой для гомогенизации расплава, печь выключали; охлаждение происходило в течение 12-15 часов в режиме остывания печи. Полученный сплав измельчали, а затем рассчитанные навески сплавляли с навесками сурьмы в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1000 К (температура плавления сурьмы – 904 К,  $\gamma$ -фазы – 971 К).

Дифференциальный термический анализ проводили на пирометре марки ФРУ-64 с использованием комбинированной хромель-алюмелевой термопары. Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала  $\pm 3$  К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на то, что все три компонента исследуемой системы принадлежат одной группе периодической системы, характер взаимодействия их между собой различен. Так, сурьма и мышьяк образуют непрерывный ряд твердых растворов, в системе As – P имеется промежуточная бертоллидная фаза, а фазовая диаграмма бинарной системы Sb – P является эвтектической, причем эвтектическая точка вырождена, что свидетельствует о практически полном отсутствии взаимодействия фосфора и сурьмы друг с другом [2]. Анализируя фазовую диаграмму тройной системы P – As – Sb, можно отметить наличие трех твердых фаз: твердый раствор на основе фосфора P(As), промежуточная  $\gamma$ -фаза  $As_yP_{1-y}$  ( $y=0,6 - 0,7$ ) и фаза переменного состава  $Sb_{1-x}As_x$  ( $\alpha$ ). Соответственно этому, поверхность ликвидуса должна состоять из трех полей первичной кристаллизации. Таким образом, в системе возможно одно четырехфазное инвариантное равновесие. Учитывая перитектический характер плавления  $\gamma$ -фазы и твердого раствора на основе фосфора (P), можно предположить, что четырехфазное равновесие будет перитектическим.

На рис. 1 представлена возможная схема фазовых процессов в рассматриваемой тройной системе. Поверхность ликвидуса разделена на три области первичной кристаллизации с помощью линий моновариантных трехфазных равновесий. В т. А осуществляется фазовое перитектическое превращение 1 рода, которое заключается в образовании твердой фазы (P) из расплава и двух других фаз  $\gamma$  и  $\alpha$ , образовавшихся ранее:  $L + \alpha + \gamma \leftrightarrow (P)$ . Этому процессу предшествует трехфазное равновесие между этими фазами и

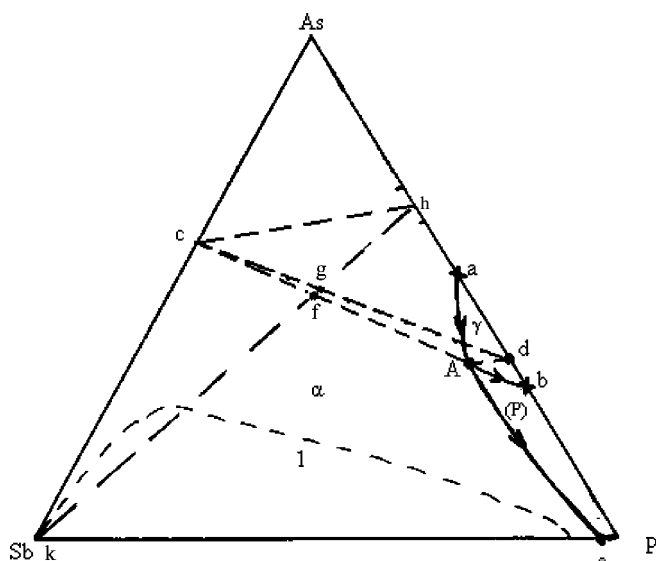


Рис. 1. Схема фазовых превращений в тройной системе P-As-Sb.

жидкостью, которое носит перитектический характер  $L + \alpha \leftrightarrow \gamma$  (кривая **aA**). Четырехфазное равновесие переходит в трехфазное, когда нацело превращаются либо кристаллы  $\alpha$ -фазы, либо  $\gamma$ -фазы, либо расходуется полностью расплав. Поэтому ниже по температуре осуществляются моновариантные процессы  $L + \gamma \leftrightarrow (P)$  (кривая **Ab**) и  $L + \alpha \leftrightarrow (P)$  (кривая **Ae**). Из приведенного на рис. 1 построения очевиден перитектический характер инвариантного равновесия, т.к. фигуративная точка жидкости **A** находится вне треугольника **chd**, соединяющей точки твердых фаз, участвующих в превращении.

Учитывая эту наиболее вероятную схему превращений, можно сделать вывод, что сечение, проходящее через фигуративные точки чистой сурьмы и промежуточной фазы в системе фосфор – мышьяк, не может быть стабильным. Не возможна ни частичная (при температурах ниже перитектического равновесия  $L + \alpha \leftrightarrow \gamma$ ), ни даже фазовая триангуляция тройной системы с помощью этого сечения. Тем не менее, экспериментальное изучение такого разреза может подтвердить характер процессов и установить координаты характерных точек в системе.

Разрез  $Sb - As_{0,66}P_{0,33}$  был изучен методом дифференциально-термического анализа. На термограммах образцов состава 80 и 90 мол.%  $\gamma$ -фазы имели место сдвоенные, накладывающиеся друг на друга эндоэффекты, чего нет на термограммах других сплавов. Для богатых сурьмой образцов (составы 10, 20, 40 и 60 мол.%  $\gamma$ -фазы) наблюдались эффекты при температурах выше ликвидуса и пологий, почти при одной и той же температуре ликвидус. По данным ДТА была построена диаграмма состояния политермического разреза (рис.2).

Четырехфазному равновесию на разрезе отвечает горизонталь **hf** при температуре 943 К – это процесс  $L + \alpha + \gamma \leftrightarrow (P)$ . Вторичной кристаллизации соответствуют области  $L + \alpha \leftrightarrow \gamma$  (выше по температуре) и  $L + \alpha \leftrightarrow (P)$  (ниже). В твердом состоянии можно выделить две области:  $\alpha + (P)$  и  $\alpha + \gamma + (P)$ . На T-x-у проекции четырехфазному процессу отвечает плоскость **Aчhd**, соединяющая фигуративные точки участвующих в равновесии фаз – жидкости (т.А);  $\alpha$  – твердого раствора (т.с); фазы  $As_{0,66}P_{0,33}$  (т.н) и твердого раствора мышьяка в фосфоре (т.д). Изучаемый политермический разрез пересекает плоскость инвариантного равновесия в концентрационной области **fh**. Кристаллизация сплавов, состав которых отвечает отрезку **gh**, протекает следующим образом. По достижении температуры ликвидуса первыми выделяются кристаллы  $\alpha$  – твердого раствора, при этом жидкость обогащается фосфором, и ее фигуративная точка смещается с плоскости по

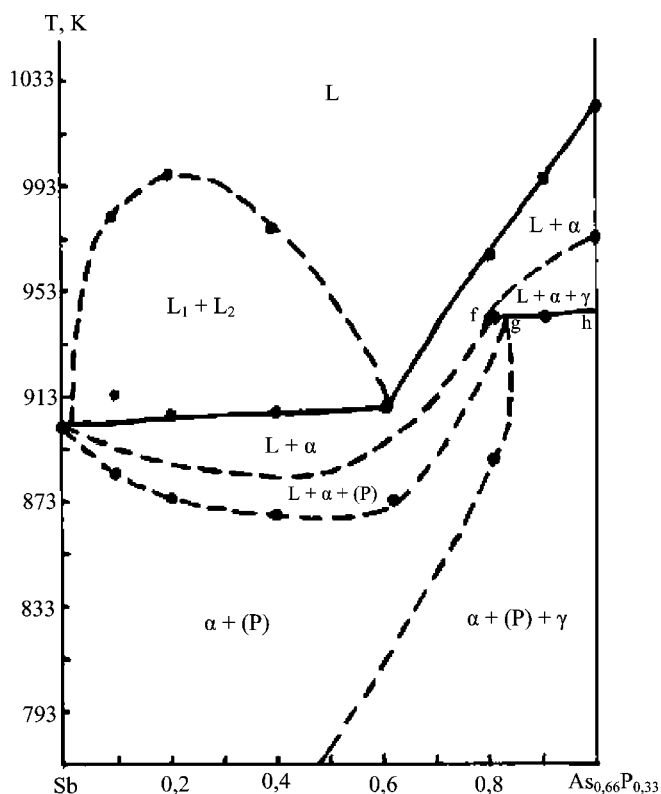


Рис. 2. Политермический разрез Sb-As<sub>0,66</sub>P<sub>0,33</sub> тройной системы P-As-Sb.

литермического разреза в направлении кривой **aA**. Поэтому при более низкой температуре наблюдается вторичное выделение наряду с кристаллами  $\alpha$  – твердого раствора и  $\gamma$ -фазы. При температуре 943 К осуществляется перитектическое взаимодействие расплава и выделившихся твердых фаз с образованием твердого раствора (P). Поскольку фигуративные точки данных сплавов принадлежат треугольнику **cdh**, после протекания невариантного процесса жидкость полностью расходуется, и при более низкой температуре в системе присутствует гетерофазная смесь трех твердых фаз. Кристаллизация сплавов с составами, отвечающими отрезку **fg**, протекает аналогичным образом, но после четырехфазного превращения полностью расходуется  $\gamma$ -фаза. Действительно, из рис.1 видно, что составы этих сплавов принадлежат треугольнику **cAd**. При понижении температуры фигуративная точка жидкости смещается по линии моновариантного равновесия **Ae**, а фаза (P) образуется по перитектической схеме  $L + \alpha \leftrightarrow (P)$ . После того, как вся жидкость израсходуется, в системе остаются две твердые фазы.

Иначе протекает процесс затвердевания сплавов с составами, отвечающими отрезку **fk** (рис.1,2). После первичного выделения  $\alpha$ -твердого раствора состав расплава смещается в более богатую фосфором область, и фигуративная точка жидкости сразу

попадает на линию моновариантного равновесия **Ae**. Для данных сплавов невариантный процесс не реализуется, а фаза (P) образуется при взаимодействии расплава и выделившегося ранее  $\alpha$  – твердого раствора. При низких температурах в системе присутствует гетерогенная смесь двух твердых фаз –  $\alpha$  и (P).

Таким образом, в образцах, богатых сурьмой, вся сурьма входит в состав твердого раствора  $\alpha$ , а твердый раствор на основе фосфора существует в виде отдельной фазы. При большем содержании  $\gamma$ -фазы в образцах мышьяк перераспределяется: часть в виде твердого раствора с сурьмой, часть в составе  $\gamma$ -фазы, а «лишний» фосфор опять в виде отдельной фазы. Границы этих двух областей нанесены пунктиром, т.к. тепловые эффекты твердофазных превращений малы и дифференциально-термический анализ оказывается недостаточно чувствительным. В таком случае обычно прибегают к рентгенофазовому анализу, однако, применительно к изучаемой системе он не эффективен, так как рефлексы  $\gamma$ -фазы почти такие же, как у мышьяка, а красный фосфор – аморфный.

Особая форма ликвидуса позволяет предположить наличие монотектического превращения – расслоения в жидкой фазе для богатых сурьмой сплавов. В тройной системе это трехфазный процесс  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ , где  $\alpha$  – почти чистая сурьма. На политермическом разрезе этому процессу отвечает очень пологая кривая. На схеме возможных фазовых превращений в системе P – As – Sb (рис. 1) пунктиром нанесена область этого расслоения в тройной системе.

Экспериментальные данные подтвердили предположение, что большую часть поверхности ликвидуса в тройной системе занимает область первичной кристаллизации твердого раствора  $Sb_{1-x}As_x$  ( $\alpha$ ), а поля первичной кристаллизации  $\gamma$ -фазы и твердого раствора на основе фосфора (P) практически вырождены. В связи с этим термодинамический расчет изотерм поверхности ликвидуса проводился только для поля первичной кристаллизации  $\alpha$ -фазы. Уравнение (1) для расчета параметров равновесия «трехкомпонентный расплав – бинарный твердый раствор» было выведено, исходя из равенства химических потенциалов компонентов в соответствующих фазах:

$$x_A^L \gamma_A^L \exp[\Delta S_a^F (T_a^F - T) / RT] = 1 - x_C^L \gamma_C^L \exp[\Delta S_c^F (T_c^F - T) / RT]. \quad (1)$$

Коэффициенты активности в жидкой фазе тройной системы A-B-C можно рассчитать, приняв раствор регулярным [3]:

$$RT \ln \gamma_A = \alpha_{A-B} x_B^2 + \alpha_{A-C} x_C^2 + (\alpha_{A-B} + \alpha_{A-C} - \alpha_{B-C}) x_B x_C; \\ RT \ln \gamma_B = \alpha_{A-B} x_A^2 + \alpha_{B-C} x_C^2 + (\alpha_{A-B} + \alpha_{B-C} - \alpha_{A-C}) x_A x_C; \quad (2)$$

$RT \ln \gamma_C = \alpha_{A-C} x_A^2 + \alpha_{B-C} x_B^2 + (\alpha_{A-C} + \alpha_{B-C} - \alpha_{A-B}) x_A x_B$ , где  $\alpha$  – параметр взаимодействия в соответствующих бинарных системах.

Параметры стабильности мышьяка и сурьмы и параметры взаимодействия в бинарных системах

Параметр	As	Sb	P-As	Sb-As	Sb-P	Литература
$T^F$ , К	1090	904				[4]
$\Delta S^F$ , Дж/моль К	18,4	22,7				[1]
$\alpha^L$ , Дж/моль			8370	3139,5*	18830**	[5],[6]*,[7]**

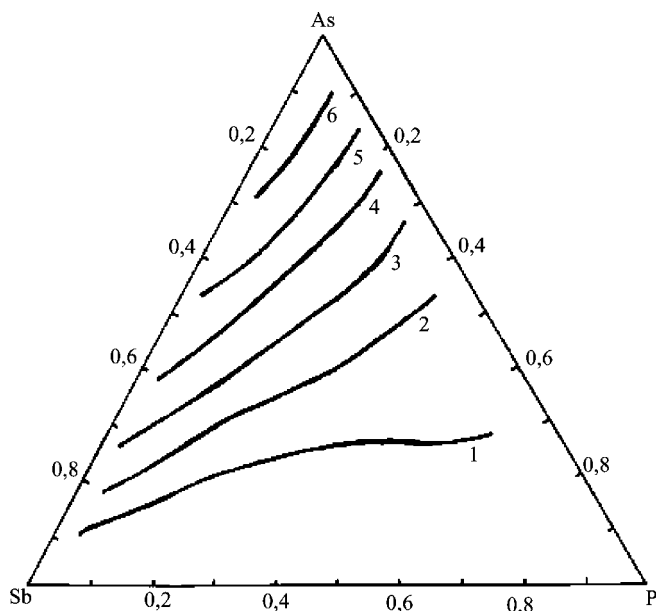


Рис. 3. Проекция изотермических сечений поверхности ликвидуса в системе P-As-Sb. Т, К: 1 – 925, 2 – 950, 3 – 975, 4 – 1000, 5 – 1025, 6 – 1050.

Необходимые для расчета параметры стабильности компонентов и параметры взаимодействия в жидкой фазе бинарных систем, соответствующих сторонам концентрационного треугольника P–As–Sb, приведены в табл. 1.

Результаты расчета по уравнениям (1,2) представлены в виде проекций изотермических сечений по-

верхности ликвидуса на рис.3. Как видно из рисунка, наблюдается достаточно пологий «скат» поверхности ликвидуса от наиболее высокоплавкого компонента системы – мышьяка – к фосфору. Рассчитанные изотермы удовлетворительно согласуются с экспериментальными температурами ликвидуса сплавов, богатых  $\gamma$ -фазой, политермического разреза  $Sb - As_{0,66}P_{0,33}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1997. Т.31, вып.4. С. 410 – 415.
2. Угай Я.А., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Лазарев В.Б. Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. М.: Наука, 1989. 233 с.
3. Foster L.M., Woods J.F. Thermodynamics analysis of the III–V alloy Semiconductor phase diagrams // Journ. Electrochem. Soc. 1971. V.118, №7. P. 1175 – 1183.
4. Эмсли Дж. Элементы. Справочник. М.: Мир, 1993. 256 с.
5. Семенова Г.В., Гончаров Е.Г. Твердые растворы в тройных системах с участием элементов пятой группы. М.: изд-во МФТИ, 2000. – 160 с.
6. Lendvay E. Ternary A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> antimonides // Prog. Crystal growth and charact. 1984. V.8. P.371-425.
7. Баранов А.Н., Литвак А.М., Мусеев К.Д. // Журн. физич. химии. 1990. Т.64, № 6. С.1651-1653.