# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЛИКВИДУСА И СОЛИДУСА В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ InP — InAs — InSb

### Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, О. Н. Шумская

Воронежский государственный университет

На основании расчета температурно-концентрационной зависимости относительной интегральной молярной свободной энергии Гиббса для ряда политермических сечений квазитройной системы InP — InAs — InSb установлены координаты области возможного распада твердых растворов InP<sub>x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-x-y</sub>. Положение изотерм поверхности ликвидуса *T-x-y* проекции системы определено с помощью термодинамического расчета по модели регулярных растворов.

### введение

Соединения АШВ<sup>V</sup> и твердые растворы на их основе используются для изготовления разнообразных приборов оптоэлектроники: источников когерентного и некогерентного излучения, различных фотоприемных устройств; перспективно их применение в приборах интегральной оптики, в солнечной энергетике и в ряде других областей науки и техники. Возможность непрерывного изменения свойств системы при изменении состава, характерная для непрерывного ряда твердых растворов, позволяет в значительной мере увеличить функциональные возможности изготавливаемых на основе этих материалов электронных устройств, расширить спектральный диапазон их работы. Увеличение числа компонентов системы приводит к появлению дополнительной степени свободы и тем самым обеспечивает независимое изменение периода решетки и ширины запрещенной зоны многокомпонентных твердых растворов.

Актуальным является изучение фазовых равновесий в подобных системах, что позволяет осуществлять контроль над составом твердой фазы и рассчитывать параметры процесса кристаллизации при формировании многослойных структур на основе твердых растворов. В связи с возможностью распада твердых растворов при понижении температуры, приводящего к изменению эксплуатационных характеристик материала, очень важно знать фазовую диаграмму системы не только при высоких, но и при низких температурах.

Цель настоящей работы заключалась в термодинамической оценке положения изотерм поверхностей ликвидуса и солидуса в квазитройной системе InP — InAs — InSb.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Твердые растворы  $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$  образуются в четырехкомпонентной системе In — P—As — Sb, T - x - y - z, проекция которой может быть представлена в виде концентрационного тетраэдра с изотермическими сечениями поверхностей ликвидуса и солидуса. Учитывая квазибинарный характер политермических сечений InP — InAs, InAs — InSb (непрерывный ряд твердых растворов) [1] и InP — InSb (диаграмма с вырожденной эвтектикой) [2], определяющих триангуляцию соответствующих тройных систем, очевидно, что разрез, проходящий через фигуративные точки устойчивых соединений АВ, должен осуществлять тетраэдрацию четверной системы In — P — As — Sb. Этот разрез можно рассматривать как самостоятельную тройную (квазитройную) систему.

Положение изотерм поверхности ликвидуса квазитройной системы InP — InAs — InSb оценивали расчетным путем по теории регулярных растворов, поскольку в работах [3, 4] делается вывод о правомерности использования приближения регулярных растворов для описания фазовых равновесий в системах на основе A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>.

Джордан [5] предложил общее термодинамическое уравнение, описывающее поверхность ликвидуса тройных систем:

$$\Delta H^{F} / RT^{2} = \partial \ln \left( a_{A} / a_{A} (\xi^{S})^{n} \times (a_{B} / a_{B} (\xi^{S})^{n} \cdot (a_{C} / a_{C} (\xi^{S})^{\gamma} / \partial T, \right)$$

$$(1)$$

где  $\xi^{s}$  — равновесная твердая фаза состава  $\xi^{s} = x_{A}^{s}$ (*m*),  $x_{B}^{s}(n)$ ,  $x_{C}^{s}(\gamma)$ , находящаяся в равновесии с жидкостью состава  $x_{A}^{L}$ ,  $x_{B}^{L}$ ,  $x_{C}^{L}$ . Данное дифференциальное уравнение описывает поверхность ликвидуса в области первичной кристаллизации равновесной твердой фазы  $\xi^{s}$ . Используя развитый в работе Джордана подход, расчет изотермических сечений повер-

<sup>©</sup> Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Шумская О. Н. 2006

хности ликвидуса в области первичной кристаллизации твердых растворов InP<sub>x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-x-y</sub> проводили по уравнению, следующему из равенства химических потенциалов компонентов системы в твердой фазе и расплаве:

$$x_{A}\gamma_{A} \exp\{\Delta H_{A}^{F}/R (1/T - 1/T_{A}^{F})\} = 1 - x_{C}\gamma_{C} \exp\{\Delta H_{C}^{F}/R (1/T - 1/T_{C}^{F})\}, \quad (2)$$

где x<sub>i</sub>,  $\gamma_i$  — мольная доля и коэффициент активности компонента *i* в жидкой фазе;  $T_{i}$ ,  $\Delta H^{F}_{i}$  — его температура и энтальпия плавления. Коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе были рассчитаны по уравнениям теории регулярных растворов для многокомпонентных систем [5]:

ו דת

$$RT \ln \gamma_{A} = \alpha_{A-B} x_{B}^{2} + \alpha_{A-C} x_{C}^{2} + (\alpha_{A-B} + \alpha_{A-C} - \alpha_{B-C}) x_{B} x_{C}$$

$$RT \ln \gamma_{B} = \alpha_{A-B} x_{A}^{2} + \alpha_{B-C} x_{C}^{2} + (\alpha_{A-B} + \alpha_{B-C} - \alpha_{A-C}) x_{A} x_{C}$$

$$RT \ln \gamma_{C} = \alpha_{A-C} x_{A}^{2} + \alpha_{B-C} x_{B}^{2} + (\alpha_{A-C} + \alpha_{B-C} - \alpha_{A-B}) x_{A} x_{B},$$
(3)

где  $\alpha_{i-i}$  — параметр взаимодействия в соответствующей квазибинарной системе.

Анализ приведенных в литературе сведений о параметрах стабильности арсенида и фосфида индия позволил выбрать наиболее надежные:  $T^{F}_{InAs} = 1215 \text{ K}; T^{F}_{InP} = 1333 \text{ K}; \Delta S^{F}_{InAs} = 60,79 \text{ Дж/моль K}; \Delta S^{F}_{InP} = 58,6 \text{ Дж/моль K [1]. Расчет коэффициентов$ активности был проведен с учетом наиболее достоверных значений параметров взаимодействия в квазибинарных системах [1]:  $\alpha^{L}_{InAs-InP}$ =1,67 кДж/моль;  $\alpha^{L}_{\text{InAs-InSb}} = 9,414 \text{ кДж/моль}; \alpha^{L}_{\text{InP-InSb}} = 21,8 \text{ кДж/моль}.$ Расчет выполнен методом итераций, результаты представлены на рис.1 в виде проекций изотермических сечений поверхности ликвидуса.

При рассмотрении поверхности солидуса квазитройного твердого раствора InP<sub>x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-y-y</sub> прежде всего возникает вопрос о его термодинамической стабильности. Возможность образования в системе неустойчивых фаз и распада их на два сосуществующих твердых раствора различного состава можно анализировать на основе общих термодинамических представлений о фазовых равновесиях. Удобным представляется анализ концентрационной зависимости относительной интегральной молярной свободной энергии Гиббса ( $G^{M}$ ). Условия равновесия двух фаз  $\alpha$ и  $\beta$ , на которые распадается твердый раствор, определяются системой уравнений:

$$\partial G^{M(\alpha)}(x)/\partial x = 0, \ \partial G^{M(\beta)}(x)/\partial x = 0,$$
 (4)



Рис. 1. Проекции изотермических сечений поверхности ликвидуса квазитройной системы InP — InAs — InSb при температуре *T* (К): 1 — 1183, 2 — 1223, 3 — 1253, 4-1273, 5-1303

где *G<sup>M</sup>*(*x*) — энергия Гиббса смешения твердой фазы:

$$G^{M}(x) = H^{M}(x) + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] \quad (5)$$

Для оценки энтальпии смешения была использована формула, предложенная в работе [6] и применимая для любых ионно-ковалентных соединений с одним условием — чтобы степени ионности этих соединений были достаточно близки:

$$\Delta H^{M} = x(1-x) \ c \ \boldsymbol{m} \ \boldsymbol{n} \ \boldsymbol{z}_{M} \boldsymbol{z}_{V} (\Delta R/\underline{R})^{2}, \tag{6}$$

где х — состав (в мольных долях) твердого раствора; m = k + 1 — число атомов в формульной единице соединения  $M_{\nu}X_{\nu}$ ; z — формальная степень окисления; п — координационное число замещаемого атома; с — эмпирическая константа, связанная с ионностью соединений;  $\Delta R = R_2 - R_1 (R_2 > R_1)$  разность межатомных расстояний в соединениях, образующих твердый раствор, а  $R = x_1R_1 + x_2R_2$  среднее межатомное расстояние в решетке твердого раствора.

Для соединений типа А<sup>ш</sup>В<sup>v</sup> эмпирическая константа c = 41,86 кДж/моль [6],  $m = 2, n = 4, z_M = z_x = 3$ . Для решетки типа сфалерита межатомное расстояние  $R = 0.433 \cdot a$ , параметр решетки *a* в InP, InAs, InSb составляет 0,586875; 0,60584; 0,647937 нм соответственно [1].

Прежде чем прогнозировать устойчивость при субсолидусных температурах квазитройного твердого раствора InP<sub>x</sub>As<sub>v</sub>Sb<sub>1-v-v</sub>, был проведен термодинамический анализ стабильности твердых растворов в квазибинарных системах InP — InAs и



*Puc. 2.* Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения сплавов политермических разрезов  $(InP)_{0,7}(InAs)_{0,3}$  –  $(InSb)_{0,7}(InAs)_{0,3}$  (*a*) и  $(InP)_{0,4}(InAs)_{0,6}$  –  $(InSb)_{0,4}(InAs)_{0,6}$  (*b*) при температуре *T*(*K*): 1 — 273, 2 — 373, 3 — 473, 4 — 573, 5 — 673, 6 — 773

InAs — InSb. (В системе InP — InSb наблюдается отсутствие заметной растворимости в твердом состоянии, поэтому  $G^{M}(x)$  кривые будут характеризоваться отрицательной кривизной во всем интервале составов) По уравнению (5) была рассчитана концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения твердой фазы ( $G^{M} - x$  кривые) для разных значений температуры, по точкам перегиба на этих кривых определялась область распада твердых растворов.

Для построения купола распада в тройной системе InP — InAs — InSb были рассчитаны  $G^{M}$  — xкривые ряда систем, представляющих собой политермические разрезы, параллельные стороне InP — InSb концентрационного треугольника, с содержанием InAs от 0,1 до 0,9 мол. д. На рис. 2 приведены в качестве примера температурно-концентрационные зависимости свободной энергии смешения для разрезов (InP)<sub>0,7</sub>(InAs)<sub>0,3</sub> — (InSb)<sub>0,7</sub>(InAs)<sub>0,3</sub> и (InP)<sub>0,4</sub>(InAs)<sub>0,6</sub> — (InSb)<sub>0,4</sub>(InAs)<sub>0,6</sub>.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для квазибинарной системы InAs — InSb по мере понижения температуры на  $G^{M}$  — x кривых появляются области отрицательной кривизны, таким образом, в некоторой области составов при этих температурах непрерывный раствор является неустойчивым. Это эквивалентно появлению гетерофазной области, отвечающей совместному присутствию твердых растворов на основе антимонида и арсенида индия. Это согласуется с общим видом диаграммы состояния данной системы, характеризующейся чрезвычайно пологим солидусом и несимметричностью линий ликвидуса и солидуса, что обычно интерпретируют как тенденцию к превращениям в твердом состоянии. Купол распада имеет максимум при температуре ~750 К. Концентрационный интервал, в котором твердые растворы распадаются, увеличивается с понижением температуры, и при T < 500 К твердофазная растворимость, по расчетным данным, не превышает 5 мол.% с обеих сторон. Итак, можно сделать вывод о нестабильности твердых растворов InAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub> при низких температурах и высокой вероятности их распада на две сосуществующие фазы при определенных условиях получения.

Расчет  $G^{M}$  — *х* кривых для системы InP — InAs, напротив, свидетельствует о стабильности твердых растворов в этой системе. Кривые концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса при любых температурах вплоть до комнатной (300 К) не обнаруживают появления участков отрицательной кривизны.

Таким образом, в трех квазибинарных системах, ограничивающих квазитройную InP — InAs — InSb, наблюдается различная устойчивость твердых растворов: от полной их стабильности в системе InP — InAs до отсутствия твердофазной растворимости в InP — InSb. Это должно отразиться на протяженности области существования четверных твердых растворов с анионным замещением. Для определения координат этой области были



*Рис. 3.* Проекции изотермических сечений солидуса системы InP — InAs — InSb при температуре *T*(K): 373, 573, 773

рассчитаны  $G^{M}$  — *х* кривые для ряда политермических разрезов системы InP — InAs — InSb.

Установлено, что при содержании InAs в сплаве более 0,6 мол.д. твердый раствор  $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ является термодинамически стабильным вплоть до комнатной температуры, о чем свидетельствует вид  $G^M - x$  кривых (рис. 26). При уменьшении концентрации InAs гомогенный твердый раствор становится неустойчивым (рис. 2*a*) и существует лишь в узкой области составов вблизи сторон InP — InAs и InSb — InAs концентрационного треугольника.

Представленные на рис. 2 зависимости позволяют построить поверхность солидуса квазитройной системы. На рис. 3 приведены проекции изотермических сечений солидуса системы InP — InAs — InSb при температурах 373, 573 и 773 К. Из представленных данных видно, что двухфазная область (смесь твердых растворов на основе InAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> и на основе InP<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>) уменьшается по мере увеличения температуры, но даже при температуре немного ниже солидуса она занимает значительную часть концентрационного треугольника (содержание InAs в системе не менее 30 мол.%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ температурно-концентрационных зависимостей свободной энергии Гиббса смешения сплавов в квазибинарных системах InP—InAs и InAs — InSb показал, что твердые растворы InP<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> являются термодинамически устойчивыми вплоть до комнатных температур, в то время как в системе InAs — InSb при температурах ниже 700 К возможен распад высокотемпературного твердого раствора, а при T < 500 К твердофазная растворимость компонентов не превышает 5 мол.% с обеих сторон.

На основании термодинамического анализа построены изотермы поверхностей ликвидуса и солидуса квазитройной системы InP—InAs—InSb. По расчетным данным, при комнатной температуре твердый раствор InP<sub>x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-x-y</sub> существует стабильно при содержании InAs в сплавах более 60 мол.%, а также в узких областях (шириною в несколько мол.%), прилегающих к сторонам InP—InAs и InAs — InSb концентрационного треугольника.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стрельченко С.С. Соединения А В* / С.С. Стрельченко, В.В. Лебедев. — М.: Металлургия, 1984. — 144 с.

2. Семенова Г.В. Фазовая диаграмма тройной системы In — Sb — Р / Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, О.Н. Шумская // Журн. неорган. химии. — 2005. — Т.50, №4. С. 710—713.

3. *Panish M.B.* Phase eguilibria in ternary III—V systems / M.B. Panish, M. Ilegems // Prog. Solid State Chem. — 1972. — V.7. — P. 39—83.

4. *Fedders P.A., Muller M.W.* Mixing enthalpy and composition fluctuations in ternary III—V semiconductor alloys / P.A. Fedders, M.W. Muller // J. Phys. Chem. Solids. — 1984. — V. 45, №6. P. 685—688.

5. Jordan A.S. Phase Equilibria of ternary systems / A.S. Jordan // Metal. Trans. — 1971. — V.2, №8. P. 1959—1973.

6. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов. — М.: Наука, 1977. — 251 с.