УДК 54.01:536.777:621.382

СТАБИЛЬНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ InP–InAs–InSb

© 2008 г. Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, О. Н. Шумская

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия Поступила в редакцию: 5.04.2008 г.

Аннотация. Проведена термодинамическая оценка твердофазной растворимости в квазидвойных системах InAs–InSb, InAs–InP и квазитройной системе InP–InAs–InSb. Результаты расчета термодинамических функций показали, что во всех исследованных системах наблюдается положительное отклонение от идеальности, при этом определяющий вклад в величину избыточной энергии смешения вносит энтальпия, обусловленная упругими напряжениями решетки. Небольшая величина избыточной энтропии смешения позволяет использовать для описания сплавов системы InP–InAs–InSb модель регулярных растворов. Установлено, что четверной твердый раствор InP_xAs_ySb_{1-x-y} существует стабильно лишь при высокой концентрации арсенида индия (> 0,7 мол. д.) и в узких областях, прилегающих к сторонам InP–InAs, InAs–InSb концентрационного треугольника.

Ключевые слова: функции смешения, твердые растворы, твердофазная растворимость

Соединения $A^{III}B^{\vee}$ и твердые растворы на их основе обладают рядом свойств, обеспечивающих им широкое применение в технике. 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. С этой точки зрения, представляет интерес исследование твердофазной растворимости в квазитройной системе InP–InAs–InSb. Эта система характеризуется наличием непрерывного ряда твердых растворов в двух ограничивающих её квазибинарных системах (InP–InAs, InAs–InSb) [1] и эвтектическим разрывом растворимости — в третьей InP–InSb [2].

Целью настоящей работы явилась оценка устойчивости твердых растворов InP_xAs_ySb_{1-x-y} расчетным путем на основе приближения теории регулярных растворов, и в соответствии с т.н. «физической концепцией» твердых растворов [3], позволяющей оценить термодинамические характеристики смешения в системе.

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. Условия равновесия двух фаз α и β , на которые распадается твердый раствор, определяются системой уравнений

$$\partial G^{M(\alpha)}(x)/\partial x = 0, \ \partial G^{M(\beta)}(x)/\partial x = 0, \tag{1}$$

где $G^{M}(x)$ — энергия Гиббса смешения твердой фазы:

$$G^{M}(x) = G^{E}(x) + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (2)$$

Таким образом, задача построения областей распада сводится к нахождению концентрационной зависимости избыточной свободной энергии Гиббса $G^{E}(x)$ при определенных значениях температуры. Оценить избыточную свободную энергию Гиббса можно по данным об энтальпии смешения, полученным путем ее экспериментального определения прямыми (например, калориметрическими) методами или расчетом из экспериментальных диаграмм состояния, учитывая, что $x(1-x)\alpha = \Delta H^{M}$. Поскольку для исследуемой квазитройной системы такие данные отсутствуют, в настоящей работе был использован подход, предложенный в работе [4], согласно которому для изоморфных твердых растворов энтальпию смешения можно оценить следующим образом:

$$\Delta H^{M} = x(1-x) \cdot c \cdot m \cdot n \cdot z_{M} \cdot z_{X} \cdot (\Delta R/R)^{2}, \quad (3)$$

где x — состав (в мольных долях) твердого раствора; m = k + 1 — число атомов в формульной единице соединения $M_k X_l$; *z* — формальная степень окисления; *n* — координационное число замещенного атома; *c* — эмпирическая константа, связанная с ионностью соединений; $\Delta R = R_2 - R_1 (R_2 > R_1)$ разность межатомных расстояний в соединениях, образующих твердый раствор, $aR = x_1 R_1 + x_2 R_2$ среднее межатомное расстояние в решетке твердого раствора.

Проводить расчет кривых ограниченной растворимости, не привлекая модельные приближения растворов и не используя величину энергии смешения, позволяет методика расчета [3, 5, 6] (т.н. «физическая концепция» твердого раствора). В соответствии с таким подходом неупорядоченный твердый раствор, образованный изоморфными компонентами, рассматривается как аддитивная система, состоящая из следующих невзаимодействующих подсистем: а) атомных полиэдров среднего размера при T = 0 К, образующих решетку идеального по периодичности кристалла; б) статистических смещений центров «реальных» атомных полиэдров относительно центров атомных полиэдров среднего размера; в) фононов; г) термически возбужденных электронов. Выражение для свободной энергии твердого раствора в этом случае имеет вид

$$G(x,T) = \mathrm{H}^{\circ}(x) + G_{\mathrm{yup}}(x,T) + G_{\mathrm{guode}}(x,T) + G_{\mathrm{guode}}(x,T) - TS_{\mathrm{youde}}(x),$$
(4)

где $H^{\circ}(x)$ — энергия химической связи атомов кристаллической решетки при 0 К (без учета энергии нулевых колебаний и энергии упругих искажений). Все остальные компоненты свободной энергии соответствуют перечисленным выше независимым подсистемам.

Упругая составляющая свободной энергии в первом приближении может быть рассчитана по формуле [6]

$$G_{ynp}(x,T) = \varphi d(x,T) [\Delta d(T)]^2 E(x,T) x(1-x),$$
 (5)
где $\varphi = 3\pi N_A z/16, z$ — координационное число ($z = 4$ для соединений типа $A^{III}B^{V}$ со структурой сфалерита), $d(x,T)$ — кратчайшее расстояние между центрами средних атомных полиэдров для сплава заданного состава при температуре $T; \Delta d(T)$ — разность межатомных расстояний в компонентах твердого раствора при температуре $T; E(x,T)$ — модуль Юнга раствора в зависимости от состава и температуры. Используются простейшие линейные температурные зависимости периода решетки и модуля Юнга:

$$d(x,T) = d(x,0)[1 + \alpha_{_{II}}(x,T)t], \qquad (6)$$

$$E(x,T) = E(x,0)[1 - \beta(x,T)t],$$
(7)

где d(x,0) — кратчайшее расстояние между центрами средних атомных полиэдров для сплава заданного состава при $t \le 0, t = T - \Theta(x,0); \beta(x,T) = 2\alpha_v(x,T)\gamma_r(x)$ — температурный коэффициент модуля Юнга; $\alpha_v(x,T) = 3\alpha_n(x,T); \alpha_n(x,T)$ — линейный коэффициент термического расширения, $\alpha_n(x,T) = 0$ при $t \le 0$ и $\alpha_n(x,T) = \alpha_n(x)$ при $t \ge 0; \gamma_r$ — константа Грюнайзена.

Расчет проводился при температуре, превышающей температуру Дебая (Θ). Поэтому, как показано в [3], вибрационная составляющая свободной энергии может быть вычислена по формуле:

$$G_{\text{вибр}}(x,T) = G_{\text{вибр}}[\mathcal{O}(x,T)/T] \cong$$
$$\cong -RT - 3RT \ln(T/\Theta(x,T)) + 9/8(R\mathcal{O}(x,0)), \tag{8}$$

при этом

$$\Theta(x,T) = \Theta(x,0)[1 - \alpha_{v}(x,T)\gamma_{r}(x)t].$$
(9)

Предварительная оценка свободной энергии термически возбужденных электронов по формуле $G_{_{3\pi}}(x,T) = -\gamma(x)T^2/2$ (у — коэффициент электронной теплоемкости) показала, что данная величина на два порядка меньше остальных слагаемых формулы (4) и в дальнейших расчетах нами не учитывалась.

Данные о концентрационной зависимости модуля Юнга, коэффициента линейного расширения, константы Грюнайзена и температуры Дебая для изучаемых твердых растворов в литературе отсутствуют, поэтому соответствующие зависимости также считали аддитивными. Все необходимые для расчета параметры представлены в табл. 1.

Для построения концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения G^{M} квазибинарных

Таблица 1

Тепловые и упругие характеристики соедине	ений InB
---	----------

Параметр	InP	InAs	InSb	
Θ, K [1]	321	251	205	
<i>Е</i> *, ГПа	84,6	73,3	57,1	
а, нм [1]	0,58687	0,60584	0,64794	
α _л , 10 ⁻⁶ K [9]	4,3	4,68	4,67	
γ_{r} [8]	0,78**	0,67	0,55	

* — рассчитано методом Фогхта-Ройса-Хилла с использованием параметров c_{ii} из [7];

** — оценено по корреляционной зависимости «модуль Юнга — постоянная Грюнайзена» для ряда соединений $A^{in}B^{v}$.

твердых растворов предварительно были рассчитаны избыточная энтропия смешения и энтальпия смешения (формулы для вибрационной и упругой составляющих этих величин приведены в [5]).

Подобный расчет позволяет определить вклад энтропийного и этнальпийного факторов в величину избыточной энергии Гиббса смешения фаз, построить *G^M* — кривые и по точкам перегиба на последних установить границы области расслоения в твердой фазе.

Прежде, чем прогнозировать устойчивость при субсолидусных температурах четверного твердого раствора $InP_x As_y Sb_{1-x-y}$, был проведен термодинамический анализ стабильности твердых растворов в квазибинарных системах InP–InAs и InAs–InSb. В системе InP–InSb наблюдается отсутствие заметной растворимости в твердом состоянии [2], поэтому $G^M(x)$ кривые будут характеризоваться отрицательной кривизной во всем интервале составов.

Результаты расчета двумя независимыми способами для системы InAs–InSb указывают на возможность распада твердых растворов при субсолидусных температурах. Скрытая область распада характеризуется критической температурой ~ 500 К и шириной 7—94 мол. % InAs при 300 К. G^{M} — x кривые, рассчитанные для системы InP– InAs, при любой температуре обладают положительной кривизной, т.е. твердый раствор InP_{1-x}As_x термодинамически стабилен вплоть до комнатной температуры.

Особенности формирования твердых растворов в рассмотренных квазибинарных системах оказывают влияние на твердофазную растворимость в системе In–P–As–Sb. Очевидно, что отсутствие заметной растворимости в системе InP–InSb приведет к наличию обширной области несмешиваемости и в квазитройной системе, которая будет сужаться по мере увеличения содержания InAs в сплавах.

Для оценки твердофазной растворимости в квазитройной системе InP–InAs–InSb были рассчитаны G^{M} — x кривые 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. 1 приведены в качестве примера температурно-концентрационные зависимости свободной энергии смешения для разрезов с содержанием InAs 0,2 и 0,8 мол. д. Исходя из полученных данных, были построены проекции изотермических сечений при субсолидусных температурах (рис. 2), которые дают представление о форме и протяженности купола распада твердых растворов в квазитройной системе.



Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения сплавов политермических разрезов InAs_{0,8}P_{0,2} –InAs_{0,8}Sb_{0,2}(*a*) и InAs_{0,2}P_{0,8}–InAs_{0,2}Sb_{0,8}(δ) при температуре *T* (K): *1* — 300, *2* — 400, *3* — 500, *4* — 600, *5* — 700, δ — 800.

СТАБИЛЬНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ...

Установлено, что при содержании InAs в сплаве более 0,73 мол.д. четверной твердый раствор является термодинамически стабильным вплоть до комнатной температуры, о чем свидетельствует вид G^{M} — x кривых (рис. 1*a*). При уменьшении концентрации арсенида индия гомогенный твердый раствор InP_xAs_ySb_{1-x-y} становится неустойчивым и существует лишь в узкой области составов вблизи сторон InP–InAs и InAs–InSb концентрационного треугольника (рис. 2), причем со стороны InAs–InSb наблюдается чуть большая растворимость, что согласуется с размерным фактором. По мере повышения температуры гетерофазная область существенно уменьшается. Результаты расчета концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций смешения твердых растворов (табл. 2, 3) в квазибинарных системах InP–InAs, InAs–InSb и квазитройной системе InP–InAs–InSb показывают, что в данных системах имеет место положительное отклонение от идеальности. Определяющий вклад в величину избыточной энергии смешения G^E вносит положительная энтальпия смешения. При этом упругая составляющая H^E_{ynp} значительно (на несколько порядков) превышает вибрационную составляющую $H^E_{вибр}$ избыточной энтальпии смешения.

Обращает на себя внимание тот факт, что четверной твердый раствор InP_xAs_ySb_{1-v-v} при доста-



Рис. 2. Развертка квазитройной системы InAs–InSb–InP с проекциями изотермических сечений поверхности растворимости при температуре *T* (K): *1* — 300, *2* — 400, *3* — 500, *4* — 600, *5* — 700, *6* — 800.

Г. В. СЕМЕНОВА, Т. П. СУШКОВА, О. Н. ШУМСКАЯ

Таблица 2

Термодинамические функции (Дж/моль, S^{E}_{i} в Дж/(моль:К)) сплавов политермического разреза InAs–InP (<i>a</i>)
и InÅs–InSb (δ) при $T = 500$ К

	<i>a)</i>							
х, мол.д. InP	$H^{E}_{_{\rm BUOD}} imes 10^{3}$	$H^{\!\scriptscriptstyle E}_{_{ m ynp}}$	$-S^{E}_{_{\mathrm{BUGp}}}$	$-S^{E}_{ynp} \times 10^{4}$	$-TS^{E}$	$G^{\scriptscriptstyle E}$	$-G^{M}$	
0.01	7.8	18.5	0.008	3.4	4.2	22.7	209.9	
0.10	71.1	170.0	0.072	30.9	37.6	207.7	1142.9	
0.20	126.4	305.9	0.126	55.0	65.8	371.8	1707.3	
0.30	165.9	406.3	0.163	72.4	84.9	491.4	2046.8	
0.40	189.6	469.7	0.183	82.8	95.5	565.4	2230.9	
0.50	197.4	494.9	0.187	86.4	97.9	592.9	2287.0	
0.60	189.5	480.4	0.177	83.1	92.5	573.1	2223.2	
0.70	165.8	425.0	0.152	72.8	79.8	504.9	2033.2	
0.80	126.3	327.3	0.114	55.5	59.9	387.3	1691.9	
0.90	71.1	186.0	0.063	31.3	33.2	219.3	1131.4	
0.99	7.8	20.7	0.007	3.4	3.6	24.3	208.4	

a)

б)

<i>х</i> , мол.д. InSb	$-H^{E}_{_{\mathrm{вибр}}} \times 10^{4}$	$H^{\!\scriptscriptstyle E}_{_{ m ynp}}$	$-S^{E}_{_{\mathrm{BUGp}}}$	$S^{E}_{_{ m ynp}} imes 10^4$	$-TS^{E}$	$G^{\scriptscriptstyle E}$	$-G^M$
0.01	1.9	75.3	0.005	1.4	2.6	78.0	154.6
0.10	17.4	699.0	0.048	15.0	23.4	722.4	628.3
0.20	30.9	1268.7	0.085	31.5	40.8	1309.5	769.7
0.30	40.4	1698.8	0.110	48.0	52.4	1751.3	786.9
0.40	46.0	1979.3	0.124	62.6	58.7	2038.0	758.3
0.50	47.7	2100.5	0.127	73.6	59.8	2160.3	719.7
0.60	45.6	2053.0	0.120	78.9	56.2	2109.2	687.1
0.70	39.7	1827.7	0.104	76.4	48.1	1875.9	662.3
0.80	30.1	1416.0	0.078	64.0	35.9	1451.9	627.3
0.90	16.8	809.5	0.043	39.4	19.7	829.2	521.5
0.99	1.8	90.3	0.005	4.7	2.1	92.4	140.2

СТАБИЛЬНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ...

Таблица 3

a)								
<i>х</i> , мол.д. In _{0.5} As _{0.4} Sb _{0.1}	$H^{\!\scriptscriptstyle E}_{_{\rm BUGp}}$	$H^{\!\scriptscriptstyle E}_{_{ m ynp}}$	$-S^{E}_{_{ m BИбр}}$	$-S^{E}_{ynp} imes 10^{3}$	$-TS^{E}$	$G^{\scriptscriptstyle E}$	$-G^M$	
0.05	0.123	37.4	0.128	0.074	64.3	101.8	2142.3	
0.10	0.119	70.7	0.130	0.144	65.3	136.1	2213.2	
0.20	0.111	125.0	0.133	0.267	66.6	191.6	2303.4	
0.30	0.101	163.1	0.133	0.366	66.8	230.1	2356.7	
0.40	0.090	185.4	0.132	0.435	66.1	251.6	2386.8	
0.50	0.078	192.1	0.128	0.471	64.3	256.5	2398.7	
0.60	0.064	183.4	0.122	0.469	61.5	244.9	2393.6	
0.70	0.049	159.5	0.115	0.425	57.5	217.1	2369.7	
0.80	0.033	120.9	0.105	0.335	52.5	173.4	2321.6	
0.90	0.016	67.6	0.093	0.195	46.4	114.0	2235.3	
0.95	0.007	35.6	0.086	0.104	42.9	78.4	2165.7	

Термодинамические функции (Дж/моль, S_{i}^{E} В Дж/(моль·К)) сплавов политермических разрезов In_{0.5}As_{0.4}P_{0.1}–In_{0.5}As_{0.4}Sb_{0.1} (*a*) и In_{0.5}As_{0.25}P_{0.25}–In_{0.5}As_{0.25}Sb_{0.25} (*б*) при *T* = 500 K

б)

<i>х</i> , мол.д. In _{0.5} As _{0.25} Sb _{0.25}	$H^{\!\scriptscriptstyle E}_{_{\!\scriptscriptstyle {\rm B}}\!$	$H^{\!\scriptscriptstyle E}_{_{ m ynp}}$	$-\!S^{\!\scriptscriptstyle E}_{_{\rm вибр}}$	$-S^{E}_{y_{\mathrm{HD}}} imes 10^{3}$	$-TS^{E}$	$G^{\scriptscriptstyle E}$	$-G^{M}$
0.02	0.201	99.9	0.198	0.138	98.9	199.0	2884.7
0.10	0.214	454.0	0.235	0.716	118.0	572.2	2983.2
0.20	0.222	796.7	0.273	1.458	137.0	933.9	2985.7
0.30	0.222	1031.9	0.299	2.150	150.5	1182.6	2966.5
0.40	0.214	1163.3	0.314	2.723	158.1	1321.6	2956.6
0.50	0.196	1194.9	0.316	3.108	159.6	1354.7	2965.3
0.60	0.173	1130.7	0.306	3.238	154.7	1285.5	2992.7
0.70	0.141	974.8	0.283	3.050	142.9	1117.9	3031.2
0.80	0.101	731.5	0.246	2.485	124.1	855.7	3063.9
0.90	0.052	405.1	0.194	1.486	97.7	502.9	3052.5
0.98	0.007	87.1	0.142	0.339	71.0	158.1	2925.6

точно большом содержании в нем InAs характеризуется меньшими значениями упругой энтальпии смешения и, соответственно, меньшим отклонением от идеальности, чем твердый раствор In As_{1-x} P_x (см. табл. 3*a* и 2*a*). То есть одновременное замещение мышьяка большими по размеру атомами сурьмы и меньшими атомами фосфора делает твердый раствор более стабильным по сравнению с InAs_{1-x} P_x. Однако при уменьшении молярной доли InAs в сплавах это стабилизирующее влияние исчезает, четырехкомпонентный твердый раствор становится неустойчивым (G^E растет за счет увеличения $H^E_{_{vnp}}$) и претерпевает распад (табл. 3*б*).

Избыточная энтропия смешения мала, что подтверждает правомочность использования модели регулярных растворов для описания фазовых равновесий в изучаемых системах. *S^E* определяется, в основном, величиной вибрационной составляющей, отрицательный знак которой оказывает влияние на температурную зависимость избыточной энергии Гиббса: *G^E* немного увеличивается при повышении температуры. Изменение температуры наиболее существенно сказывается на величине вибрационной составляющей энтальпии (она растет при повышении температуры) во всех рассматриваемых системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стрельченко С.С.* Соединения А³В⁵. Справочник. М.: Металлургия, 1984. С. 144.

2. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Шумская О.Н. // Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. №4. С.710.

3. Удовский А.Л. // Докл. АН ССР. 1973. Т.209. С.1377.

4. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. С. 251.

5. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Козлова Ю.В. // Журнал физической химии. 2002. Т. №9. С. 1600.

6. Удовский А.Л., Иванов О.С. // Журнал физической химии. 1977. Т. 51. №4. С.796.

7. Джексон К.А. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Воронеж: Водолей, 2004. С. 485.

8. *Андерсон О*. Физическая акустика. М.: Мир, 1968. Т.3, ч. Б. С. 391.

9. *Баранский П.И*. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. С. 704.