

**П.П. Москвін, д.ф.-м.н., проф.**  
**В.М. Бондарчук, ст. викладач**  
**Р.М. Головня, ст. викладач**  
**С.П. Давидчук, ст. викладач**

*Державний університет «Житомирська політехніка»*

**Е.Р. Рубцов, к.ф.-м.н., доц.**

*Санкт-Петербурзький державний електротехнічний університет (ЛЕТІ)*

## **Термодинамічне дослідження фазової нестійкості п'ятикомпонентних напівпровідникових твердих розчинів системи $A^3B^5$**

*Загальний критерій стійкості багатокомпонентних фаз адаптований до опису термодинамічного стану п'ятикомпонентних напівпровідникових твердих розчинів системи  $A^3B^5$ , які кристалізуються в структурі сфарелиту. Для найбільш важливих в практичному застосуванні твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ ,  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$ ,  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$  розраховані положення бінодалей і спінодалей розпаду залежно від температури. Показано, що ділянки термодинамічно нестабільних станів при типових температурах синтезу матеріалів розташовані близько до найважливіших в практичному плані складів твердих розчинів. Термодинамічно нестабільний стан матеріалу слід враховувати під час вибору й обґрунтування технологічних умов отримання на їх основі гетероструктур оптико-електронного призначення.*

**Ключові слова:** гетероструктури на основі напівпровідників класу  $A^3B^5$ ; фазові рівноваги в багатокомпонентних системах; субсолідусна низькотемпературна діаграма стану; спінодали та бінодали розпаду багатокомпонентних напівпровідникових твердих розчинів.

**Постановка проблеми.** Розробка волоконно-оптичних ліній зв'язку третього покоління на основі фторових волокон з мінімальними оптичними втратами передбачає створення оптоелектронних приладів для ефективної роботи в діапазоні довжин хвиль 2–5 мкм [1]. Крім того, цей спектральний діапазон містить у собі цілий набір газопоглинальних ліній, які широко розповсюджені як у природі, так і в промисловому виробництві. Ця ситуація передбачає розробку і створення напівпровідникових активних структур для пристроїв експрес-моніторингу навколишнього середовища, лазерної спектроскопії і систем позиціонування, медичних систем, що функціонують в вказаному діапазоні довжин електромагнітних хвиль.

Для створення ефективних оптоелектронних пристроїв задля реалізації цієї мети використовуються п'ятикомпонентні тверді розчини (ПТР) напівпровідникових сполук класу  $A^3B^5$ . Безсумнівною перевагою п'ятикомпонентних твердих розчинів є здатність незалежного керування трьома фундаментальними параметрами матеріалу. Дійсно, додавання ще одного компонента в четвертий твердий розчин дозволяє одночасно змінювати його ширину забороненої зони, період кристалічної решітки та її температурний коефіцієнт лінійного розширення. Саме цей набір незалежних змінних створює умови для утворення гетерокомпозиції з властивостями ідеального контакту як при температурі синтезу епітаксійної плівки, так і при робочій температурі всієї приладної структури. Вирішити вказану вище проблему насамперед дозволяють гетероструктури на основі  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ , що вирощують на підкладці із GaSb або InAs. У свою чергу п'ятикомпонентні композиції на основі алюмінію, такі як  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$ ,  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ , можуть ефективно працювати в широкому інтервалі довжин хвиль.

Введення у твердий розчин п'ятого компонента і, як наслідок, збільшення кількості ступенів термодинамічної свободи епітаксійної системи неминуче позначиться на складності процесу синтезу матеріалу із заданими параметрами. Управління таким багатомірним процесом фазоутворення, де діаграма стану системи, як основа вибору умов синтезу, є багатовимірною поверхнею в багатовимірному концентраційному многограннику, для вихідних компонентів матеріалу, формує надзвичайно складну термодинамічну, технологічну та інженерну проблему. Водночас існуючий досвід термодинамічного та комп'ютерного моделювання, як фазових рівноваг, так і кінетичних процесів у трикомпонентних та чотирикомпонентних системах [2, 3], може забезпечити міцну основу для попереднього термодинамічного пошуку умов процесу синтезу шарів у п'ятикомпонентних системах.

Для низьки потрійних і чотирикомпонентних ізоморфних твердих розчинів на основі сполук  $A^3B^5$  існують досить протяжні області нестабільності [2, 3]. Додавання п'ятого компонента в твердий розчин не тільки ускладнює процес синтезу за рахунок збільшення кількості термодинамічних ступенів свободи в системі, але і може призвести до появи особливих ділянок на діаграмі стану, де характер фазової рівноваги стає досить складним. Обмеження такого роду мають брати до уваги можливу присутність в системі умов, де втрачається термодинамічна стійкість твердого розчину. У зв'язку з цим особливо цікавим є питання про те, як відбувається поширення областей незмішуваності, що є наявними у

вихідних потрійних і чотирикратних системах, на ділянки фазової діаграми п'ятикомпонентного матеріалу. Не менш важливим є питання про можливість появи нових замкнених областей нестійкості твердої фази, подібно до тих, що спостерігаються в чотирикратних системах, наприклад, у системі  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  [2–4]. Ще раз наголошуємо, що наявність у зростаючій плівці механічних напружень, викликаних невідповідністю періодів кристалічної ґратки шарів, що зростаються, зазвичай знімає термодинамічні обмеження на можливість отримання термодинамічно нестійких шарів. Водночас синтез шарів у таких умовах або близьких до них передбачає реалізацію прецизійних методів керування процесом епітаксії за рахунок зростання чутливості складу шарів до будь-яких варіацій параметрів технологічного процесу росту [2, 3, 5]. Останній фактор призводить до того, що успішне проведення епітаксійного процесу стає складною термодинамічною і технічною проблемою. Тому аналіз розповсюджень діапазонів незмішуваності на області складів п'ятикомпонентного твердого розчину виявляється актуальним при обґрунтуванні умов синтезу високоякісного матеріалу.

**Метою дослідження** є адаптація узагальненого термодинамічного підходу на аналіз фазової стійкості процесу фазоутворення у найбільш важливих з практичної точки зору системах п'ятикомпонентних напівпровідникових твердих розчинів класу  $A^3B^5$  з подальшим кількісним моделюванням положень бінодалей і спінодалей розпаду матеріалу.

**Викладення основного матеріалу.**

### 1. Термодинамічна стійкість п'ятикомпонентної напівпровідникової фази, що кристалізується в структуру сфалериту.

Пошук положень спінодалей у п'ятикомпонентних системах проводиться на основі узагальненого термодинамічного критерію стійкості, поданого Пригожином і Дефеем у [6]. Застосування цього критерію з урахуванням співвідношень взаємності для хімічних потенціалів, рівняння Гіббса – Дюгема і стехіометричних обмежень для твердого розчину, що кристалізується в структуру сфалериту, дозволяє отримати такі умови термодинамічної стабільності п'ятикомпонентної напівпровідникової фази [1, 7]:

$$\begin{aligned} \mu_{11} > 0; \mu_{33} > 0; \mu_{44} > 0; \\ \mu_{11}\mu_{33} - \mu_{13}^2 \geq 0; \mu_{11}\mu_{44} - \mu_{14}^2 \geq 0; \mu_{33}\mu_{44} - \mu_{34}^2 \geq 0; \\ \text{Det} \left\{ \left( \mu_{ij} \right)_{i,j=1,3,4} \right\} \geq 0, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $\mu_{ij}$  – хімічний потенціал бінарного компонента складу  $ij$ , що формує вихідну п'ятикомпонентну систему.

Останню форму нерівностей стійкості записано в узагальненій формі через відповідний визначник матриці хімічних потенціалів  $\mu_{ij}$ . Можна довести, що найбільш жорсткі обмеження на положення меж області нестійкості накладаються саме останнім з виразів (1). Тому для знаходження рівняння для розрахунку положення спінодалей ізотерм досить розкрити вираз для визначника в (1). З урахуванням обмежень на компоненти матриці хімічних потенціалів, які накладає умова стехіометрії в структурі сфалериту, і після його перетворень можна отримати такий вираз для розрахунку положень меж стійкості матеріалу:

$$\mu_{11}\mu_{33}\mu_{44} + 2\mu_{31}\mu_{41}\mu_{34} - \mu_{11}\mu_{34}^2 - \mu_{33}\mu_{41}^2 - \mu_{44}\mu_{31}^2 = 0. \quad (2)$$

Для подальшого кількісного аналізу необхідно пов'язати всі компоненти  $\mu_{ij}$  рівняння (2) з мольною енергією Гіббса всієї твердої фази. Це можливо зробити, використовуючи відповідний класичний вираз для шуканої енергії, але записаний для п'ятикомпонентних розчинів [2, 3, 7–8]:

$$G(x, y, z) = x\mu_1 + (1-x)\mu_2 + y\mu_3 + z\mu_4 + (1-y-z)\mu_5. \quad (3)$$

Далі виконуючи операцію частинного диференціювання відповідно до взаємозв'язку між енергією Гіббса і хімічним потенціалом, а по суті повторюючи ланцюжок операцій по заміні змінних при частинному диференціюванні подібно [2–3], отримуємо нове еквівалентне рівняння спінодали для ПТР, що кристалізуються в структурі сфалериту [1]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} \right)^2 \right] + \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \right] + \\ + \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Застосування останнього виразу для розрахунків можливе, якщо виконати його подальшу конкретизацію відповідно до теорії регулярних розчинів, як це і раніше виконувалося для четвертих систем  $A^3B^5$  у [2, 3, 8]. Отже, слідуючи [8] відповідно до наближення регулярного розчину вільна енергія одного моля гомогенної твердої фази типу  $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$  визначиться виразом:

$$G = x\mu_{AC} + (1-x)\mu_{BC} + xz\mu_{AD} + (1-x)z\mu_{BD} + x(1-y-z)\mu_{AE} + (1-x)(1-y-z)\mu_{BE} + RT[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x) + y\ln(y) + z\ln(z) + (1-y-z)\ln(1-y-z)] + \alpha_{AB}x(1-x) + \alpha_{CD}yz + \alpha_{CE}y(1-y-z) + \alpha_{DE}z(1-y-z) \quad (5)$$

де  $\mu_{ij}$  – хімічні потенціали чистих бінарних компонентів,  $\alpha_{kl}$  – параметри міжатомної взаємодії у твердій фазі, що враховують відхилення у термодинамічній поведінці реального розчину від ідеального.

Природно, що під час виконання операції диференціювання враховані обмеження на хімічні потенціали бінарних компонентів, які відображають перебіг реакцій взаємообміну між цими компонентами в кристалічній ґратці сфалериту. З урахуванням цієї обставини вирази для частинних похідних, що належать до рівняння спінодалі, набувають вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} &= \frac{RT}{x(1-x)} - 2\alpha_{AB}^s = \delta_1; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} = \frac{RT(1-z)}{y(1-y-z)} - 2\alpha_{CE}^s = \delta_2; \\ \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} &= \frac{RT(1-y)}{z(1-y-z)} - 2\alpha_{DE}^s = \delta_3; \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} &= \alpha_{C1} + (1-2x)(\alpha_{AC-BC}^s - \alpha_{AE-BE}^s) + \\ &+ z(\alpha_{AC-AD}^s - \alpha_{BC-BD}^s) + (1-2y-z)(\alpha_{AC-AE}^s - \alpha_{BC-BE}^s) - \\ &- z(\alpha_{AD-AE}^s - \alpha_{BD-BE}^s) = \beta_1; \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} &= \alpha_{C2} + (1-2x)(\alpha_{AD-BD}^s - \alpha_{AE-BE}^s) + \\ &+ y(\alpha_{AC-AD}^s - \alpha_{BC-BD}^s) + (1-2y-z)(\alpha_{AD-AE}^s - \alpha_{BD-BE}^s) - \\ &- y(\alpha_{AC-AE}^s - \alpha_{BC-BE}^s) = \beta_2; \\ \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} &= \frac{RT}{(1-y-z)} + \alpha_{CD}^s - \alpha_{CE}^s - \alpha_{DE}^s = \beta_3, \end{aligned} \quad (6)$$

де  $\alpha_{C1}$  і  $\alpha_{C2}$  – комбінації енергій парних взаємодій між найближчими тетраедрично координованими атомами, розташованими в різних підґратках, які характеризують надлишкову енергію змішування у відповідних четверних твердих розчинах [1-3]:

$$\begin{aligned} \alpha_{C1} &= \Delta S_{AE}^F (T_{AE}^f - T) + \Delta S_{BC}^F (T_{BC}^f - T) - \Delta S_{BE}^F (T_{BE}^f - T) - \\ &- \Delta S_{AC}^F (T_{AC}^f - T) - \frac{1}{2}(\alpha_{AE}^l + \alpha_{BC}^l - \alpha_{AC}^l - \alpha_{BE}^l); \\ \alpha_{C2} &= \Delta S_{AE}^F (T_{AE}^f - T) + \Delta S_{BD}^F (T_{BD}^f - T) - \Delta S_{BE}^F (T_{BE}^f - T) - \\ &- \Delta S_{AD}^F (T_{AD}^f - T) - \frac{1}{2}(\alpha_{AE}^l + \alpha_{BD}^l - \alpha_{BE}^l - \alpha_{AD}^l); \\ \alpha_{C3} &= \Delta S_{AD}^F (T_{AD}^f - T) + \Delta S_{BC}^F (T_{BC}^f - T) - \Delta S_{AC}^F (T_{AC}^f - T) - \\ &- \Delta S_{BD}^F (T_{BD}^f - T) - \frac{1}{2}(\alpha_{AD}^l + \alpha_{BC}^l - \alpha_{AC}^l - \alpha_{BD}^l), \end{aligned}$$

де  $T_{ij}^f$ ,  $\Delta S_{ij}^F$  – хімічний потенціал, температура і ентропія плавлення бінарного з'єднання  $ij$ ;  $\alpha_{ij}^l$  – параметр міжатомної взаємодії в рідкій фазі;

$$\begin{aligned} \alpha_{AB}^s &= \alpha_{AC-BC}^s y + \alpha_{AD-BD}^s z + \alpha_{AE-BE}^s (1-y-z) \\ \alpha_{CD}^s &= \alpha_{AC-AD}^s x + \alpha_{BC-BD}^s (1-x) \\ \alpha_{CE}^s &= \alpha_{AC-AE}^s x + \alpha_{BC-BE}^s (1-x) \\ \alpha_{DE}^s &= \alpha_{AD-AE}^s x + \alpha_{BD-BE}^s (1-x) \end{aligned}$$

$\alpha_{ij}^s$  – параметри взаємодії між компонентами в металевій і металоїдній підґратках структури сфалериту.

Необхідно зауважити, що енергія взаємообміну між атомами металевих компонентів залежить від складу неметалевої підґратки і навпаки. У загальному випадку для досягнення більш точного опису фазових рівноваг в четверній системі  $A_xB_yC_{1-x}D_y$  параметри розглядалися як лінійні функції складу. Ця властивість твердих розчинів відображена в наведених лінійних взаємозв'язках.

З урахуванням позначень, введених у (6), рівняння спінодалі для ПТР (4) запишеться в такому вигляді:

$$\delta_3 (\delta_1 \delta_2 - \beta_1^2) + \beta_3 (\beta_1 \beta_2 - \beta_3 \delta_1) + \beta_2 (\beta_1 \beta_3 - \beta_2 \delta_2) = 0. \quad (7)$$

Останній вираз використовувався у цій роботі для розрахунків спінодальних ізотерм у найбільш важливих у практичному значенні ПТР системи  $A^3B^5$ .

## 2. Бінодалі незмішуваності фаз у п'ятикомпонентних твердих розчинах.

Повну картину фазових рівноваг у низькотемпературній частині діаграми стану п'ятикомпонентних систем можна отримати, якщо дані щодо положень спінодалей незмішуваності доповнити розрахунками положень меж областей метастабільної рівноваги. Відомо, що для цих областей температур і концентрацій компонентів вільна енергія суміші фаз має більш низьке значення, ніж вільна енергія однорідного твердого розчину. Тому важливо володіти даними, які дозволяють принаймні прогнозувати напрям еволюції складів твердої фази як під час проведення процесу синтезу шарів, так і в процесах високотемпературної обробки матеріалу під час виготовлення приладної структури.

Для оцінки положення меж між стабільною і метастабільною областями складів твердих розчинів, тобто бінодальної поверхні, необхідно задовольнити умови рівності хімічних потенціалів для кожного з бінарних компонентів п'ятикомпонентної системи. Якщо позначити співіснуючі фази через  $\alpha$  і  $\beta$ , то в стані термодинамічної рівноваги між ними для хімічних потенціалів мають бути виконані такі рівності:

$$\begin{aligned} \mu_{AC}^{S\alpha} &= \mu_{AC}^{S\beta}; & \mu_{AD}^{S\alpha} &= \mu_{AD}^{S\beta}; & \mu_{AE}^{S\alpha} &= \mu_{AE}^{S\beta}; \\ \mu_{BC}^{S\alpha} &= \mu_{BC}^{S\beta}; & \mu_{BD}^{S\alpha} &= \mu_{BD}^{S\beta}; & \mu_{BE}^{S\alpha} &= \mu_{BE}^{S\beta}; \end{aligned}$$

Якщо скористатися взаємозв'язком між хімічними потенціалами бінарних компонентів і їх коефіцієнтами активності та концентраціями відповідно до виразів з [1, 3, 6], то можна отримати такі співвідношення між складами рівноважних фаз і температурою [9]:

$$\begin{aligned} & RT \ln \frac{x_\alpha y_\alpha}{x_\beta y_\beta} + \alpha_{12\alpha} (1 - x_\alpha)^2 - \alpha_{12\beta} (1 - x_\beta)^2 + \alpha_{34\alpha} z_\alpha (1 - y_\alpha) - \alpha_{34\beta} z_\beta (1 - y_\beta) + \\ & + \alpha_{35\alpha} (1 - y_\alpha) (1 - y_\alpha - z_\alpha) - \alpha_{35\beta} (1 - y_\beta) (1 - y_\beta - z_\beta) - \alpha_{45\alpha} z_\alpha (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \\ & + \alpha_{45\beta} z_\beta (1 - y_\beta - z_\beta) + \{ [-\alpha_{C1} - \alpha_{31\alpha} x_\alpha - \alpha_{76\alpha} y_\alpha - \alpha_{98\alpha} z_\alpha] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \\ & + [-\alpha_{C3} - \alpha_{21\alpha} x_\alpha - \alpha_{54\alpha} y_\alpha] z_\alpha \} (1 - x_\alpha) - \\ & - \{ [-\alpha_{C1} - \alpha_{31\beta} x_\beta - \alpha_{76\beta} y_\beta - \alpha_{98\beta} z_\beta] (1 - y_\beta - z_\beta) + \\ & + [-\alpha_{C3} - \alpha_{21\beta} x_\beta - \alpha_{54\beta} y_\beta] z_\beta \} (1 - x_\beta) = 0; \\ & RT \ln \frac{x_\alpha z_\alpha}{x_\beta z_\beta} + \alpha_{12\alpha} (1 - x_\alpha)^2 - \alpha_{12\beta} (1 - x_\beta)^2 + \alpha_{34\alpha} y_\alpha (1 - z_\alpha) - \alpha_{34\beta} y_\beta (1 - z_\beta) + \\ & + \alpha_{45\alpha} (1 - z_\alpha) (1 - y_\alpha - z_\alpha) - \alpha_{45\beta} (1 - z_\beta) (1 - y_\beta - z_\beta) - \alpha_{35\alpha} y_\alpha (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \\ & + \alpha_{35\beta} y_\beta (1 - y_\beta - z_\beta) + \{ [-\alpha_{C2} - \alpha_{32\alpha} x_\alpha - \alpha_{76\alpha} y_\alpha - \alpha_{98\alpha} z_\alpha] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \\ & + [\alpha_{C3} + \alpha_{21\alpha} x_\alpha - \alpha_{54\alpha} z_\alpha] y_\alpha \} (1 - x_\alpha) - \\ & - \{ [-\alpha_{C2} - \alpha_{32\beta} x_\beta - \alpha_{76\beta} y_\beta - \alpha_{98\beta} z_\beta] (1 - y_\beta - z_\beta) + \\ & + [\alpha_{C3} + \alpha_{21\beta} x_\beta - \alpha_{54\beta} z_\beta] y_\beta \} (1 - x_\beta) = 0; \\ & RT \ln \frac{x_\alpha (1 - y_\alpha - z_\alpha)}{x_\beta (1 - y_\beta - z_\beta)} + \alpha_{12\alpha} (1 - x_\alpha)^2 - \alpha_{12\beta} (1 - x_\beta)^2 + \alpha_{35\alpha} y_\alpha (y_\alpha + z_\alpha) - \\ & - \alpha_{35\beta} y_\beta (y_\beta + z_\beta) + \alpha_{45\alpha} z_\alpha (y_\alpha + z_\alpha) - \alpha_{45\beta} z_\beta (y_\beta + z_\beta) - \alpha_{34\alpha} y_\alpha z_\alpha + \\ & + \alpha_{34\beta} y_\beta z_\beta + \{ [\alpha_{C2} - \alpha_{32\alpha} x_\alpha - \alpha_{54\alpha} y_\alpha - \alpha_{98\alpha} z_\alpha] (1 - y_\alpha - z_\alpha) + \\ & + [\alpha_{C1} - \alpha_{31\alpha} x_\alpha - \alpha_{76\alpha} (1 - y_\alpha - z_\alpha)] y_\alpha \} (1 - x_\alpha) - \\ & - \{ [\alpha_{C2} - \alpha_{32\beta} x_\beta - \alpha_{54\beta} y_\beta - \alpha_{98\beta} z_\beta] (1 - y_\beta - z_\beta) + \\ & + [\alpha_{C1} - \alpha_{31\beta} x_\beta - \alpha_{76\beta} (1 - y_\beta - z_\beta)] y_\beta \} (1 - x_\beta) = 0; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
 & RT \ln \frac{(1-x_\alpha)y_\alpha}{(1-x_\beta)y_\beta} + \alpha_{12\alpha}x_\alpha^2 - \alpha_{12\beta}x_\beta^2 + \alpha_{34\alpha}z_\alpha(1-y_\alpha) - \alpha_{34\beta}z_\beta(1-y_\beta) + \\
 & + \alpha_{35\alpha}(1-y_\alpha)(1-y_\alpha-z_\alpha) - \alpha_{35\beta}(1-y_\beta)(1-y_\beta-z_\beta) - \alpha_{45\alpha}z_\alpha(1-y_\alpha-z_\alpha) + \\
 & + \alpha_{45\beta}z_\beta(1-y_\beta-z_\beta) + \{[\alpha_{C1} - \alpha_{31\alpha}(1-x_\alpha) + \alpha_{76\alpha}y_\alpha + \alpha_{98\alpha}z_\alpha](1-y_\alpha-z_\alpha) + \\
 & + [\alpha_{C3} - \alpha_{21\alpha}(1-x_\alpha) + \alpha_{54\alpha}y_\alpha]z_\alpha\}x_\alpha - \\
 & - \{[\alpha_{C1} - \alpha_{31\beta}(1-x_\beta) + \alpha_{76\beta}y_\beta + \alpha_{98\beta}z_\beta](1-y_\beta-z_\beta) + \\
 & + [\alpha_{C3} - \alpha_{21\beta}(1-x_\beta) + \alpha_{54\beta}y_\beta]z_\beta\}x_\beta = 0;
 \end{aligned}$$

де  $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, y_\beta, z_\beta$  – склади співіснуючих фаз  $\alpha$  і  $\beta$ .

В останньому виразі прийнята така цифрова індексація параметрів міжатомної взаємодії у твердій фазі:

$$\begin{array}{lll}
 AC - BC \Rightarrow 1; & AC - AD \Rightarrow 4; & BC - BE \Rightarrow 7; \\
 AD - BD \Rightarrow 2; & BC - BD \Rightarrow 5; & AD - AE \Rightarrow 8; \\
 AE - BE \Rightarrow 3; & AC - AE \Rightarrow 6; & BD - BE \Rightarrow 9;
 \end{array}$$

а також позначення:

$$\begin{array}{lll}
 \alpha_{21} = \alpha_2 - \alpha_1; & \alpha_{32} = \alpha_3 - \alpha_2; & \alpha_{76} = \alpha_7 - \alpha_6; \\
 \alpha_{31} = \alpha_3 - \alpha_1; & \alpha_{54} = \alpha_5 - \alpha_4; & \alpha_{98} = \alpha_9 - \alpha_8;
 \end{array}$$

Зауважимо, що через протікання твердофазних реакцій взаємообміну й існування взаємозв'язку між хімічними потенціалами бінарних компонентів у твердій фазі, з шести можливих рівнянь бінодальних ізотерм лише чотири є лінійно незалежними. Тому саме чотири рівняння і наведено в цій роботі. Це також означає, що представлені рівняння можуть бути розв'язані, якщо при обраній температурі задати будь-які два параметри складу фази  $\alpha$ , наприклад,  $y_\alpha$  і  $z_\alpha$ . В цьому випадку, вихідними параметрами системи з чотирьох рівнянь будуть значення змінних  $x_\alpha, x_\beta, y_\beta$  і  $z_\beta$ . Саме таким чином розраховувалися положення бінодальних поверхонь на діаграмах стану ПТР в цій роботі.

### 3. Моделювання термодинамічної нестабільності п'ятикомпонентних твердих розчинів та обговорення отриманих результатів

Представлені вирази для визначення положень спінодалей і бінодалей незмішуваності компонентів у твердій фазі були використані для моделювання областей стабільності фаз у найбільш перспективних, з практичної точки зору, напівпровідникових системах класу  $A^3B^5$ .

Потрібні для розрахунку параметри взаємодії між компонентами розчинів, а так само температури і ентропії плавлення сполук класу  $A^3B^5$ , що необхідні для моделювання, були запозичені з робіт [2, 3].

Основні результати розрахунків положень меж областей нестійкості фаз в ПТР  $Ga_xIn_{1-x}PyAs_zSb_{1-y-z}$ ,  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$  і  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$  при їх ізоперіодичному заміщенні з різними підкладками наведено на рисунку 1. Природно, що ці дані отримані чисельним розв'язуванням рівнянь (6). Лінії сталої ширини забороненої зони, які проведені на цьому ж рисунку разом зі спінодальними ізотермами, дають можливість не тільки оцінювати перспективи проведення технологічного процесу кристалізації матеріалу, а й прогнозувати спектральний діапазон функціонування гетероструктури, передбачуваної до формування. Дані по ширині забороненої зони твердих розчинів отримані інтерполяцією відповідних залежностей для вихідних потрійних і четвертих твердих розчинів за методикою [2, 3], узагальненою на п'ятикомпонентні системи. Такого роду дані особливо корисні під час вибору діапазонів зміни складів п'ятикомпонентного твердого розчину, які представляють інтерес при створенні ефективних приладових гетероструктур на їх основі.

Дані рисунку 1 свідчать, що для зазначених ПТР в переважній більшості випадків їх ізоперіодичного вирощування на найбільш поширених підкладках велика частина концентраційного поля діаграми складів потрапляє в область термодинамічної нестійкості матеріалу. Це відповідає тому, що спінодалі незмішуваності розташовуються поблизу і (або) перетинають площини ізоперіодичного заміщення за найбільш сприятливих температурних умов проведення кристалізаційного процесу в системі.

Зниження температури синтезу погіршує ситуацію, тому що призводить до помітного розширення області складів, що потрапляють в область абсолютно нестабільного стану твердої фази, що формується. Такий хід спінодалей впливає і на суттєве обмеження спектрального діапазону можливої ефективної роботи структури. Цей висновок слідує з аналізу взаємного розташування ліній постійної ширини забороненої зони матеріалу і відповідних спінодалей, які також наведені на рисунку 1.

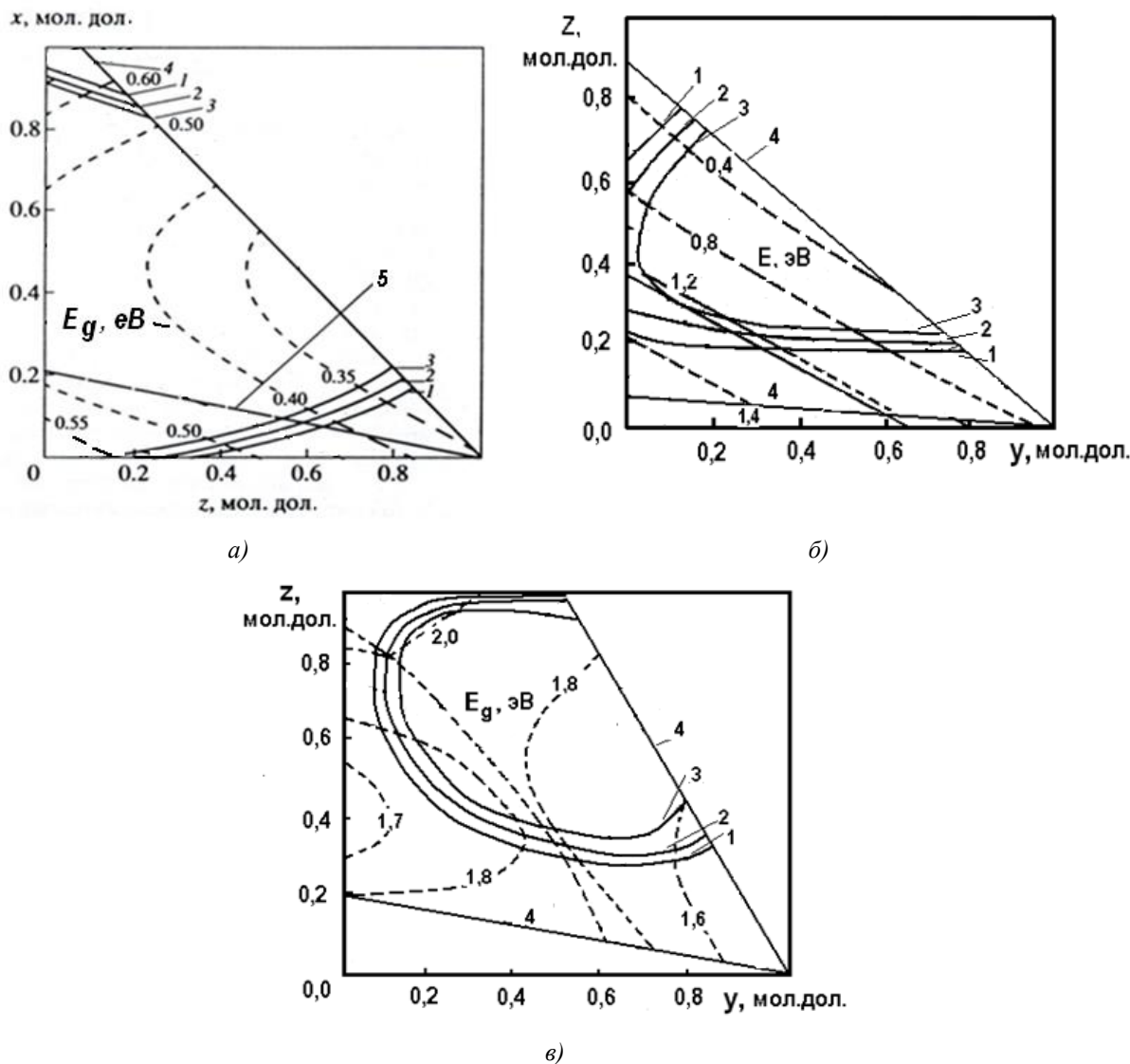


Рис. 1. Спінодальні ізотерми при 773 (1), 873 (2) і 973К (3) для ПТР; пунктирні лінії – лінії постійної ширини забороненої зони; 5 – ізоекспанда, 4 – ізоперіодичні перетини [1, 2].  
Гетерокомпозиції: а)  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$  – підкладка  $InAs$ ; б)  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zSb_{1-z}$  –  $GaSb$ ;  
в)  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$  –  $GaAs$ .

Очевидно, що зазначені труднощі можуть бути подолані шляхом підвищення температури синтезу шарів. Однак можливості істотного підвищення температури епітаксії так само обмежені як певною легкоплавкістю підкладок, що використовуються, так і можливістю прояву ефекту зниження температури плавлення, який властивий багатокомпонентним твердим розчинам [3].

Існування настільки великих областей нестабільності разом з обмеженням по температурі плавлення значно звужує діапазон складів твердих розчинів, що представляють практичний інтерес для здійснення їх успішного синтезу в умовах близьких до рівноважних. Якщо взяти до уваги хоча б частину перерахованих термодинамічних проблем, які виникають при освоєнні технологій отримання ПТР, то можна стверджувати, що емпіричний підхід під час пошуку умов синтезу матеріалу з таким великим числом ступенів термодинамічної свободи практично вичерпав себе. Тому успішну реалізацію епітаксійного процесу отримання таких твердих розчинів доцільно пов'язати з проведенням попереднього термодинамічного аналізу властивостей подібних кристалізаційних систем.

На рисунку 2 показано просторове розташування області термодинамічної нестійкості в об'ємі концентраційної призми складів для твердого розчину  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$ . За своєю суттю такого роду дані є узагальненням результатів розрахунків положень спінодалей в трикомпонентних і четверних системах, які наведені в [1, 3], на весь можливий об'єм концентраційного простору.

Аналіз просторового розташування спінодальних ізотерм в об'ємі концентраційної призми розглянутого ПТР показав, що при типових температурах епітаксії в твердих розчинах  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$

існують протяжні області термодинамічної нестійкості. При цьому додавання п'ятого компонента призводить зазвичай до розширення області нестійкості порівняно з областями нестійкого стану в початкових четверних підсистемах. Рисунок 2 свідчить практично повне заповнення об'єму призми спінодальною поверхнею навіть при обраній досить високій температурі [10].

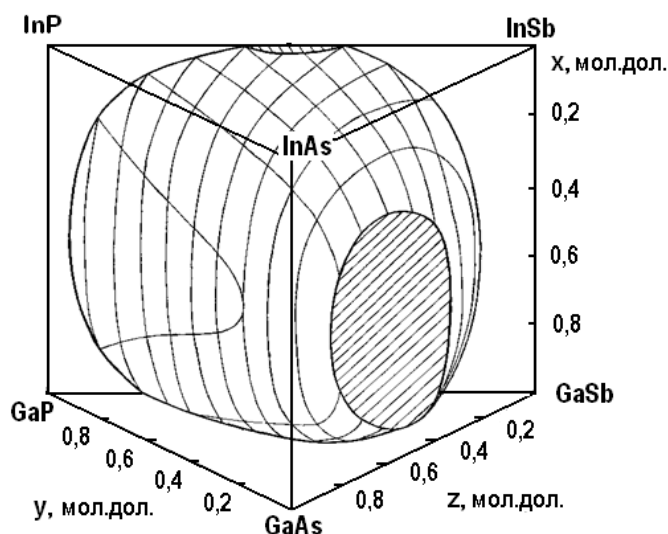


Рис. 2. Положення спінодальної ізотерми  $T = 1273\text{ K}$  у просторі концентраційної призми складів ПТР  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_z\text{Sb}_{1-y-z}$

Принципово важливою є й наступна особливість отриманого результату. У п'ятикомпонентних системах не утворюється ізольованих, тобто відірваних від граней концентраційної призми, областей термодинамічної нестійкості. Іншими словами спінодали від однієї граничної чотирикомпонентної системи через об'єм концентраційної призми переходять до іншої межі неперервним, плавним чином.

Що стосується зміни положень спінодалей з температурою, то розрахунки показують, що з підвищенням температури, з її наближенням до критичної, спінодальна поверхня «стягується» до однієї з граней концентраційної призми. При цьому зсув відбувається до межі, яка відповідає одній з четверних систем, у якій заміщення атомів обов'язково відбувається в обох підгратках. Тому критична температура ПТР дорівнює найбільшій з критичних температур четверних систем типу  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ , які його утворюють. Такий результат не є несподіваним, тому що він є безпосереднім наслідком того, що ПТР енергетично поводить подібно до четверних систем, у яких заміщення компонентів відбувається в обох підгратках кристалічної структури сфалериту. На цьому наголошувалося в [1–3] при отриманні формул для розрахунку активностей бінарних псевдокомпонентів ПТР.

Не менш важливим і безумовним висновком, що слідує із зазначеної раніше можливості енергетичного опису п'ятикомпонентної твердої фази, слід визнати неподільність області термодинамічної нестійкості у ПТР. Помічено, що область нестабільного стану твердої фази не поділяється на окремі ізольовані ділянки, навіть у ситуації, коли термодинамічні властивості вихідних змішуваних четверних систем дуже близькі.

Зазначені закономірності в поведінці спінодальних ізотерм, які виявлені для розглянутих ПТР, є досить загальними. Вони знаходять своє підтвердження в розрахунках областей термодинамічної стійкості в споріднених системах  $\text{AlGaInAsSb}$ ,  $\text{AlGaInPSb}$ ,  $\text{AlGaInPAs}$  [1, 3].

Особливий інтерес у розрахунках, які виконано, представляють дані про склади фаз, що співіснують, тобто про склади фаз, на які має розпадатися пересичена п'ятикомпонентна тверда фаза. Тому дані про просторове розташування нод рівноваги, що описують склади фаз, які співіснують, є найбільш інформативними у цьому типі розрахунків. Такого роду дані отримані в цій роботі шляхом розв'язування системи рівнянь (8).

Розрахункові положення бінодальних поверхонь і відповідних нод розпаду для систем  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{Sb}_{1-z}$  і  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_z\text{Sb}_{1-y-z}$  наведені на рисунках 3–4. Для ілюстрації результатів розрахунків для кожної із систем обрана досить висока температура рівноваги, тому що при більш низьких температурах бінодальні поверхні виявляються сильно притиснутими до граней концентраційної призми. В таких випадках графічно зобразити форму такої складної поверхні стає важко. У той же час досвід розрахунків показує, що зі зниженням температури форми ізотерм практично залишаються подібними, а зміни стосуються лише їх кількісних значень. Це дозволяє аналізувати хід більш високотемпературних ізотерм, вважаючи, що під час зниження температури висловлені міркування залишаться актуальними.

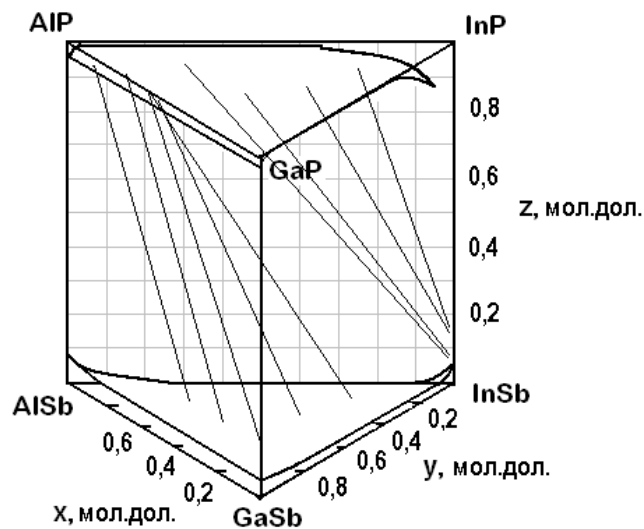


Рис. 3. Ізотермічна бінодальна поверхня для твердих розчинів  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zSb_{1-z}$  при  $T=1173$ .  
Прямі лінії – ноди, що пов'язують склади співіснуючих фаз

Аналіз результатів рисунків 3–4, доповнений даними [1–3, 7–10] для інших ПТР, дозволяє сформулювати такі твердження про поведінку матеріалу в цій частині діаграми стану. Згідно з розрахунками можна стверджувати, що всі тенденції в розташуванні меж стабільної і метастабільної рівноваги, які раніше були зазначені в [1–3] стосовно трикомпонентних і чотирикомпонентних систем, виявляються застосовні й до опису стану п'ятикомпонентної твердої фази. Ці узагальнення формулюються таким чином.

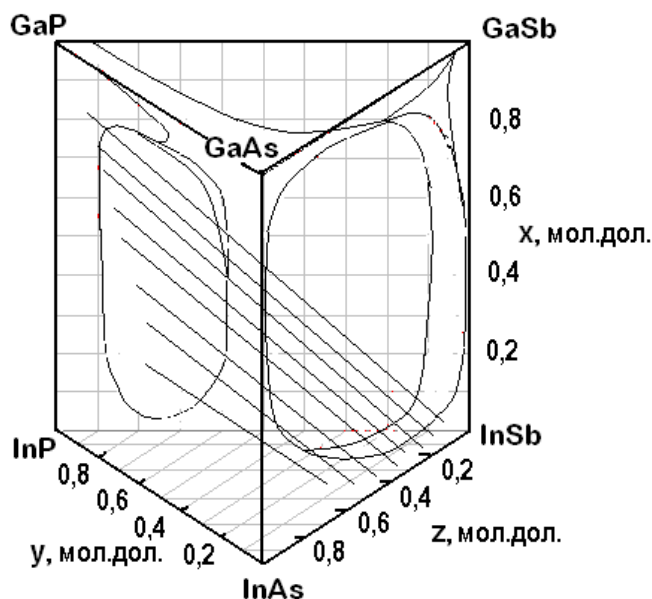


Рис. 4. Ізотермічна бінодальна поверхня для твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$  при  $T=1173$ .  
Прямі лінії – ноди, що пов'язують склади співіснуючих фаз.

Для всіх проаналізованих систем ПТР ні за яких умов не виявлено утворення нових, ізольованих, тобто відірваних від граней, метастабільних областей, так само як і не відбувалося поділу вже наявних. Зазначимо, що у зв'язку з виявленим ефектом зниження температури плавлення ПТР [3] можливість появи таких ефектів не могла бути виключена. Особливе побоювання викликали перерізи діаграм, в яких критичні температури розпаду твердих розчинів виявлялися близькими. Навіть для такої ситуації аномалій в поведінці п'ятикомпонентної системи не виявлялося. Це означає, що з підвищенням температури, тобто при її наближенні до критичної, бінодальна поверхня, так само, як раніше спінодальна, «стягувалася» до однієї з граней концентраційної призми.



Звісно ж не менш важливим є й узагальнення, яке стосується складів співіснуючих фаз у п'ятикомпонентних системах. Виконані розрахунки свідчать, що, як і раніше в четверних системах, концентраційні ноди, що пов'язують склади співіснуючих фаз, переважно орієнтуються в напрямку між найбільш тугоплавкими і легкоплавкими компонентами системи. Цей ефект ілюструється на рисунках 3–4 просторовим розташуванням суцільних прямих ліній – нод системи. Узагальнення даних про положення нод в різних системах показує, що в концентраційній призмі вони мають переважну орієнтацію в напрямку від найбільш тугоплавкого компонента до легкоплавкого. Так рисунки 3 і 4 свідчать, що у системі  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{Sb}_{1-z}$  ноди мають тенденцію розташовуватися в напрямку від  $\text{InSb}$  ( $T^F = 798 \text{ K}$ ) до  $\text{AlGaInP}$  або від  $\text{AlP}$  ( $T^F = 2803 \text{ K}$ ) до  $\text{AlGaInSb}$ , а в системі  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_z\text{Sb}_{1-y-z}$  ноди спрямовані від  $\text{GaP}$  ( $T^F = 1743 \text{ K}$ ) до  $\text{InSb}$  ( $T^F = 798 \text{ K}$ ).

Подібні тенденції в поведінці четверної твердої фази, яка розпадається, зауважувалися раніше в [1–2], де кількісними оцінками показано, що причиною розпаду четверної твердої фази саме на такі склади є досягнення найбільшого енергетичного виграву системи під час її еволюції до рівноважного стану. Подібний результат може бути отримано й при аналізі величин і знаків параметрів  $\alpha_{ci}$ , які описують ефекти змішування між четверними компонентами п'ятикомпонентної твердої фази. Дійсно, і в ПТР поділ на фази, збагачені самим легкоплавким і самим тугоплавким бінарними компонентами, дає найбільший виграв у величині вільної енергії системи [1, 3]. Це є термодинамічною причиною саме такої орієнтації нод, що спостерігається в об'ємі концентраційної призми.

Дані про положення нод завершує обсяг термодинамічної інформації про рівноважний низькотемпературний (субсолідусний) стан п'ятикомпонентної системи, який може бути отриманий з аналізу термодинамічної стійкості напівпровідникової твердої фази.

За результатами цієї роботи слід зробити такі **висновки**:

1. Загальний критерій термодинамічної стійкості адаптовано до опису рівноважного стану п'ятикомпонентних твердих розчинів системи  $\text{A}^3\text{B}^5$ . На його основі отримано рівняння для розрахунку положень спінодалей і бінодалей незмішуваності для зазначених матеріалів.

2. Розроблено методи розв'язування та чисельними методами розв'язано рівняння для знаходження положень спінодалей і бінодалей розпаду для різних температур і різних систем ПТР.

3. Виконано оцінки можливості проведення процесів синтезу шарів зазначених ПТР з урахуванням термодинамічно нестабільного стану твердої фази.

#### Список використаної літератури:

1. Кузнецов В.В. Прогнозирование свойств гетероструктур на основе пятикомпонентных твердых растворов  $\text{A}^3\text{B}^5$  / В.В. Кузнецов, Э.Р. Рубцов, В.С. Сорокин // ЖФХ. – 1997. – Т. 71, № 3. – С. 415–420.
2. Кузнецов В.В. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов / В.В. Кузнецов, П.П. Москвин, В.С. Сорокин. – М.: Металлургия, 1991. – 174 с.
3. Кузнецов В.В. Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов: монография / В.В. Кузнецов, П.П. Москвин. – Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 376 с.
4. Спинодальный распад твердых растворов полупроводников  $\text{A}^2\text{B}^6$ , ограниченный внутренними макроскопическими деформациями: МНПК «Современные информационные и электронные технологии» СИЭТ 2019, Украина, Одесса, 27–31 мая / П.П. Москвин, А.И. Казаков, С.И. Скуратовский и др. – С. 130–131.
5. Kuznetsov V.V. Coherent phase diagram and interface relaxations processes during LPE of  $\text{A}^3\text{B}^5$  solid solutions / V.V. Kuznetsov, P.P. Moskvina, V.S. Sorokin // Journal of Crystal Growth. – 1988. – Vol. 88, Issue 2. – P. 241–262.
6. Пригожин И. Химическая термодинамика / И.Пригожин, Р.Дефэй. – Москва: БИНОМ. – 2010. – 533 с.
7. Сорокин В.С. Расчет спинодальных изотерм в пятикомпонентных твердых растворах  $\text{A}^3\text{B}^5$  / В.С. Сорокин, Э.Р. Рубцов // Известия РАН. Серия: Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 1. – С. 28–32.
8. Рубцов Э.Р. Фазовые равновесия пятерных систем  $\text{A}^3\text{B}^5$  / Э.Р. Рубцов, В.В. Кузнецов, О.А. Лебедев // Известия АН СССР. Серия: Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34, Вып. 5. – С. 525–530.
9. Кузнецов В.В. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений  $\text{A}^3\text{B}^5$  / В.В. Кузнецов, Л.С. Лукин, В.И. Ратушный. – Ростов на Дону: СКНЦ ВШ, 2003.
10. Kuznetsov V.V. Thermodynamic restrictions of LPE of misanth-containing  $\text{A}^3\text{B}^5$  solid solutions / V.V. Kuznetsov, E.A. Kognovitskaya, E.R. Rubtsov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Issue 354, № 35–39. – P. 4375–4379.

#### References:

1. Kuznetsov, V.V., Rubtsov, E.R. and Sorokin, V.S. (1997), «Prognozirovanie svoystv geterostruktur na osnove pyatikomponentnykh tverdykh rastvorov  $\text{A}^3\text{B}^5$ », *ZhFKh*, Vol. 71, No. 3, pp. 415–420.
2. Kuznetsov, V.V., Moskvina, P.P. and Sorokin, V.S. (1991), *Neravnovesnye yavleniya pri zhidkostnoi geteroepitaksii poluprovodnikovyykh tverdykh rastvorov*, Metallurgiya, M., 174 p.
3. Kuznetsov, V.V. and Moskvina, P.P. (2019), *Mezhfaznye vzaimodeistviya pri geteroepitaksii poluprovodnikovyykh tverdykh rastvorov*, monografiya, Lan', Sankt-Peterburg, 376 p.
4. Moskvina, P.P., Kazakov, A.I., Skuratovskii, S.I. et al. (2019), «Spinodal'nyi raspad tverdykh rastvorov poluprovodnikov  $\text{A}^2\text{B}^6$ , ogranichennyi vnutrennimi makroskopicheskimi deformatsiyami», *MNPK «Sovremennye informatsionnye i elektronnye tekhnologii» SIET 2019*, Odessa, Ukraine, 27–31 may, pp. 130–131.

5. Kuznetsov, V.V., Moskvina, P.P. and Sorokin, V.S. (1988), «Coherent phase diagram and interface relaxations processes during LPE of  $A^3B^5$  solid solutions», *Journal of Crystal Growth*, Vol. 88, Issue 2, pp. 241–262.
6. Prigozhin, I. and Defei, R. (2010), *Khimicheskaya termodinamika*, BINOM, Moskva, 533 p.
7. Sorokin, V.S. and Rubtsov, E.R. (1993), «Raschet spinodal'nykh izoterm v pyatikomponentnykh tverdykh rastvorakh  $A^3B^5$ », *Izvestiya RAN, Seriya Neorganicheskie materialy*, Vol. 29, No. 1, pp. 28–32.
8. Rubtsov, E.R., Kuznetsov, V.V. and Lebedev, O.A. (1998), «Fazovye ravnovesiya pyaternykh sistem  $A^3B^5$ », *Izvestiya AN SSSR, Seriya Neorganicheskie materialy*, Vol. 34, Issue 5, pp. 525–530.
9. Kuznetsov, V.V., Lunin, L.S. and Ratushnyi, V.I. (2003), *Geterostruktury na osnove chetvernykh i pyaternykh tverdykh rastvorov soedinenii  $A^3B^5$* , SKNTs VSh, Rostov na Donu.
10. Kuznetsov, V.V., Kognovitskaya, E.A. and Rubtsov, E.R. (2008), «Thermodynamic restrictions of LPE of mismatch-containing  $A^3B^5$  solid solutions», *Journal of Non-Crystalline Solids*, Issue 354, No. 35–39, pp. 4375–4379.

**Москвін** Павло Петрович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики та вищої математики Державного університету «Житомирська політехніка».

<https://orcid.org/0000-0001-5034-8097>.

Наукові інтереси:

- фізика та технологія складних напівпровідникових матеріалів для сучасної оптоелектроніки;
- термодинаміка напівпровідникових твердих розчинів.

E-mail: moskvinpavel56@gmail.com.

**Головня** Руслан Миколайович – старший викладач кафедри фізики та вищої математики Державного університету «Житомирська політехніка».

<https://orcid.org/0000-0003-4680-4090>.

Наукові інтереси:

- теорія функцій багатьох змінних;
- багатофакторний аналіз.

E-mail: golovn@ukr.net.

**Давидчук** Сергій Петрович – старший викладач кафедри фізики та вищої математики Державного університету «Житомирська політехніка».

<https://orcid.org/0000-0001-7676-7425>.

Наукові інтереси:

- матричний аналіз та матрична алгебра;
- функції багатьох змінних.

E-mail: davidsp@ukr.net.

**Бондарчук** Василь Миколайович – старший викладач кафедри фізики та вищої математики Державного університету «Житомирська політехніка».

<https://orcid.org/0000-0003-2793-8720>.

Наукові інтереси:

- чисельні методи аналізу;
- методи розв'язування систем алгебраїчних рівнянь.

E-mail: vasnikol@meta.ua.

**Рубцов** Едуард Русланович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізичної хімії Санкт-Петербурзького державного електротехнічного університету (ЛІЕТІ).

<https://orcid.org/0000-0003-0180-7773>.

Наукові інтереси:

- технологія отримання складних напівпровідникових сполук;
- термодинаміка багатокомпонентних систем;
- моделювання фазових рівноваг у багатокомпонентних напівпровідникових системах.

E-mail: errubtcov@etu.ru.

Стаття надійшла до редакції 09.04.2021.