

УДК 541.12.034

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. КОРНИЛОВ, А. Я. ШИНЯЕВ, Д. Б. ЧЕРНОВ, Г. И. ХОХЛОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ In — Sb ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 24 V 1971)

В последние годы возрос интерес к исследованию влияния высокого давления на свойства полупроводниковых соединений. Однако фазовые равновесия этих соединений со своими компонентами при высоких давлениях не исследовались. Настоящая работа посвящена исследованию влияния давления до 15 кбар на диаграмму фазового равновесия системы In — Sb. Индий и сурьма образуют соединение InSb, обладающее полупроводниковыми свойствами, с температурой плавления 525°C ⁽¹⁾. Это соединение образует эвтектики с индием (0,7% Sb) и сурьмой (68,2 ат.% Sb) с температурой плавления 154,8 и 434°C соответственно. Эвтектики состоят из практически чистых кристаллов индия, сурьмы и соединения InSb ⁽¹⁾. Вид диаграммы состояния системы In — Sb при 1 атм. показан на рис. 1.

Экспериментальное исследование P — T -диаграмм индия и сурьмы ⁽²⁻⁴⁾ показало, что индий не имеет фазовых переходов при высоких давлениях до 80 кбар и что его температура плавления монотонно повышается с начальным наклоном 5 град/кбар. Температура плавления сурьмы понижается при увеличении давления с начальным наклоном 0,25—0,7 град/кбар. К настоящему времени не обнаружено полиморфных превращений в твердой сурьме, по крайней мере, до 37 кбар. Наибольшее воздействие оказывает давление на соединение InSb, температура плавления которого понижается со скоростью около 10 град/кбар. Это соединение кристаллизуется без изменения структуры до давления 19 кбар ⁽⁵⁾. Так как в исследуемом интервале давлений рассматриваемые компоненты и соединение InSb не испытывает фазовых переходов, то можно предположить, что общий характер диаграммы In — Sb сохранит свой вид при высоком давлении, однако положение линий равновесия будет существенно изменяться.

В качестве первого этапа в исследовании системы In — Sb при высоких давлениях нами проведен термодинамический расчет воздействия давления на положение линий равновесия. При расчете использовано условие равновесия фаз в двухкомпонентной системе — равенство химических потенциалов одного и того же компонента в сосуществующих фазах.

$$\mu_i^I(x, T, P) = \mu_i^{II}(x, T, P). \quad (1)$$

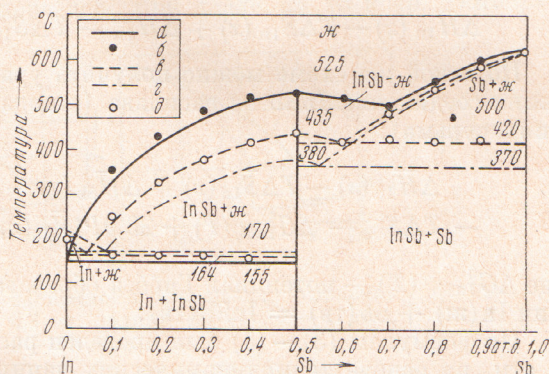


Рис. 1. Строение диаграммы состояния системы In — Sb при атмосферном и высоких давлениях: а — 1 атм. эксперимент, б — 1 атм. расчет, з — 10 кбар расчет, д — 15 кбар расчет, е — 10 кбар эксперимент

Если в выражении для функциональной зависимости химических потенциалов от концентрации, температуры и давления принять следующие допущения ⁽⁶⁾: 1) величины скачков объемов при плавлении In, Sb и InSb не зависят от давления; 2) имеет место аддитивность объемов жидких сплавов в интервалах In — InSb и InSb — Sb, при этом молярные парциальные объемы индия и сурьмы в сплаве равны молярным объемам чистых компонентов; 3) парциальные энтальпии и теплоты плавления индия и сурьмы не зависят от температуры, то вместо (1) можно получить следующее уравнение:

$$\Delta \bar{H}_i^I(x) - T \Delta \bar{S}_i^I(x) - \Delta \bar{H}_i^{II}(x) + T \Delta \bar{S}_i^{II}(x) + 23,9 P \Delta V_i(T) = 0. \quad (2)$$

Принимая за стандартное состояние жидкую сурьму, получаем выражение для изменения температуры начала кристаллизации чистой сурьмы из расплава при различных давлениях и концентрациях:

$$\Delta \bar{H}_{Sb}(x) - T \Delta \bar{S}_{Sb}(x) + \Delta H_{Sb}^{III} - T \Delta S_{Sb}^{III} + 23,9 P \Delta V_{Sb}^{III}(T) = 0. \quad (3)$$

Аналогично получаем выражение, описывающее зависимость температуры начала выпадения кристаллов чистого индия от давления:

$$\Delta \bar{H}_{In}(x) - T \Delta \bar{S}_{In}(x) + \Delta H_{In}^{III} - T \Delta S_{In}^{III} + 23,9 P \Delta V_{In}^{III}(T) = 0. \quad (4)$$

По такой же схеме можно получить уравнение для начала кристаллизации соединения InSb из расплава (стандартное состояние — жидкие индий и сурьма):

$$\Delta \bar{H}_{In}(x) - T \Delta \bar{S}_{In}(x) + \Delta \bar{H}_{Sb}(x) - T \Delta \bar{S}_{Sb}(x) + \Delta H_{InSb}^{III} - T \Delta S_{InSb}^{III} - \Delta G_{InSb}^0(T) + 23,9 P [\bar{V}_{In}(x, T) + \bar{V}_{Sb}(x, T) - \bar{V}_{InSb}^{TB}] = 0, \quad (5)$$

где $\Delta G_{InSb}^0(T)$ — потенциал Гиббса образования соединения InSb по реакции $In(ж) + Sb(тв) = InSb(тв)$.

По формулам (3) — (5) был проведен расчет температур ликвидуса при 1 атм. на основе термодинамических данных ⁽⁷⁻¹¹⁾. Наилучшее совпадение с экспериментальной диаграммой получено с применением данных работ ^(8, 11), которые и использованы нами при последующих расчетах. Парциальные значения энтальпии индия и сурьмы при температуре 900° K и парциальные значения энтропии $\Delta \bar{S}_{In}(x)$ и $\Delta \bar{S}_{Sb}(x)$, полученные пересчетом из $S_{In}^{изб}(x)$ и $S_{Sb}^{изб}(x)$, взяты из работы ⁽⁸⁾. Использованное нами выражение для потенциала Гиббса образования соединения InSb в виде $\Delta G_{InSb}^0(T) = -8235 + 5,928T$ кал/г-моль было определено в работе ⁽¹¹⁾.

Результаты расчета температур ликвидуса при 1 атм. с применением указанных выше экспериментальных данных представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, в основном имеет место хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных ⁽¹⁾ температур ликвидуса. В тех случаях, когда вычисленные значения отличались от экспериментальных, при последующих расчетах с введением фактора давления вносилась соответствующая поправка.

При определении влияния давления на положение кривых ликвидус необходимо знать температурные зависимости объемных изменений при плавлении $\Delta V_{In}^{III}(T)$, $\Delta V_{Sb}^{III}(T)$ и $\Delta V_{InSb}^{III}(T)$. Уравнения для описания этой зависимости, полученные обработкой литературных данных по скачкам объемов при плавлении ⁽¹²⁻¹⁶⁾ и коэффициентам термического расширения твердых и жидких фаз ^(17, 18), приведены в табл. 1. Для чистого индия, учитывая малую величину температурного интервала кристаллизации его из расплава, было принято, что $\Delta V_{In}^{III}(T) = \Delta V_{In}^{III}(T^{III})$. Значения dV/dT для жидкого и твердого InSb получены обработкой экспериментальных данных работы ⁽¹⁸⁾.

	$\gamma_{\text{ж}} (T_{\text{пл}}),$ см ³ /г-моль	$\gamma_{\text{тв}} (T_{\text{пл}}),$ см ³ /г-моль	$\frac{\gamma_{\text{ж}} - \gamma_{\text{тв}}}{\gamma_{\text{тв}}}$ ·100 %	$\frac{dV}{dT},$ см ³ /г-моль град	$\frac{dV}{dT},$ см ³ /г-моль град	$\Delta \gamma_{\text{пл}}(T),$ см ³ /г-моль
In	16,34 ⁽¹²⁾	16,02	2,0 ⁽¹⁵⁾			0,320
Sb	18,78 ⁽¹³⁾	18,96	-0,95 ⁽¹⁵⁾	1,85 ⁽¹⁷⁾	0,555 ⁽¹³⁾	-1,35+
InSb	35,64	41,3 ⁽¹⁴⁾	-13,7 ⁽¹⁶⁾	3,983 ⁽¹⁸⁾	0,67 ⁽¹⁸⁾	+1,295 10 ⁻³ T
						-8,32+
						+3,313 10 ⁻³ T

По данным работы (⁸, ¹¹) и табл. 1 по уравнениям (3) — (5) были рассчитаны температуры ликвидуса системы In — Sb при давлениях 10 и 15 кбар. Результаты расчета приведены на рис. 1.

Из рассмотрения полученных диаграмм следует, что с увеличением давления эвтектическая точка смещается в сторону соединения InSb, температура эвтектики In — InSb повышается, а температура эвтектики InSb — Sb понижается. При давлении 10 кбар точка плавления соединения InSb снижается до 435°, а при 15 кбар до 380°.

Экспериментальное исследование влияния давления на строение фазовой диаграммы In — Sb было проведено при давлении 10 кбар. Темпера-

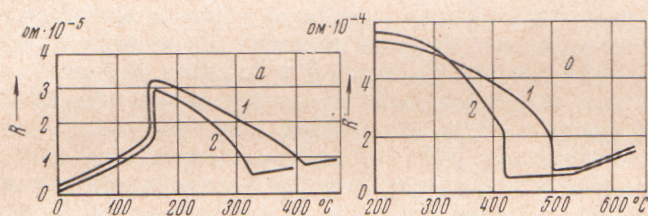


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления сплавов с 0,2 (а) и с 0,8 ат. долями Sb (б). 1 — 1 атм., 2 — 10 кбар

тура плавления эвтектики и кривые ликвидус в условиях высоких давлений определялись методом электросопротивления, описанном нами в работе (¹⁹).

В качестве примера на рис. 2 приведены результаты определения электросопротивления сплавов с 0,2 и 0,8 ат. долями сурьмы. Как следует из рис. 2а, температура плавления эвтектики In — InSb при давлении 10 кбар повышается, а температура начала выделения первичных кристаллов InSb снижается. В сплаве с 0,8 ат. доли Sb (рис. 2б) понижается и температура эвтектики InSb — Sb и температура выделения первичных кристаллов сурьмы. Результаты экспериментального определения кривых ликвидус и эвтектических температур показаны на рис. 1.

Микроструктурное исследование сплавов с 55—70 ат. % Sb, закристаллизованных при давлении 10 кбар показало, что эвтектическую структуру имеет сплав с 60 ат. % Sb.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных при давлении 10 кбар является основанием для предположения, что рассчитанная диаграмма состояния индий — сурьма для давления 15 кбар правильно отражает фазовые равновесия в рассматриваемой системе при этом давлении.

Авторы выражают благодарность А. В. Иванову за помощь в проведении эксперимента.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. S. Liu, E. A. Peretti, Trans. of ASM, 44, 539 (1952).
- ² В. В. Евдокимова, УФН, 88, 1, 115 (1966).
- ³ С. М. Стишов, Н. А. Тихомирова, ЖЭТФ, 48, 4 (1965).
- ⁴ Т. Н. Колобянина, С. С. Кабалкина и др., ЖЭТФ, 55, 1, 164 (1968).
- ⁵ M. D. Banus, Mary C. Lavine, J. Appl. Phys., 38, 5, 2042 (1967).
- ⁶ Т. П. Ершова, Е. Г. Понятовский, ФММ, 17, 4, 584 (1964).
- ⁷ J. Terpilowski, Archiwum Hutnictwa, 4, 4, 355 (1959).
- ⁸ Н. Hoshino, Y. Nacamura, M. Shimoji, K. Niwa — Berichte der Bunsegesellts Phys. Chem., 69, 115 (1965).
- ⁹ J. Terpilowski, W. Trzebiatowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 8, № 3, 95 (1960).
- ¹⁰ А. В. Никольская, В. А. Гейдериx, Л. И. Герасимов, ДАН, 130, 1074 (1960).
- ¹¹ Н. Н. Сирота, Н. Н. Юшкевич, Сборн. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, Минск, 1965, стр. 122.
- ¹² Handboock Liquid Metals, Washington, 1950.
- ¹³ A. D. Kirchenbaum, J. A. Cahill, Trans. ASM, 55, 850 (1962).
- ¹⁴ R. E. Hanneman, M. D. Banus, H. C. Gatos, J. Phys. Chem. Solids, 25, 293 (1964).
- ¹⁵ A. Schneider, G. Heymer, The Physical Chemistry of Metallic Solution and Intermetallic Compounds, London, 4A, 1959, p. 2.
- ¹⁶ N. Nachtrieb, J. Phys. Chem., 62, 747 (1958).
- ¹⁷ Справочник химика, 1, 566, М.—Л., 1966.
- ¹⁸ В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева, Жидкие полупроводники, «Наука», 1967.
- ¹⁹ Д. Б. Чернов, А. Я. Шиняев, Приборы и техн. эксп., № 4 (1971).