

УДК 541.11

## РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ M–Ga–Sb (M=In, Al) МЕТОДОМ ВЫПУКЛЫХ ОБОЛОЧЕК

В.А Простакова, В.И. Горячева, И.Б. Куценко

*(кафедра физической химии; e-mail: ibk@td.chem.msu.ru)*

Изучены возможности построения фазовых диаграмм тройных полупроводниковых систем методом выпуклых оболочек с использованием программного комплекса TernAPI. Показано, что программный комплекс позволяет надежно описывать фазовые равновесия в тройных системах, проследивать изменение геометрии фазовых полей и последовательность фазовых превращений с изменением температуры. Установлено, что для корректного построения фазовой диаграммы системы Al–Ga–Sb необходимо использовать полиномиальную модель жидких растворов.

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, метод выпуклых оболочек, термодинамические модели растворов, тройные полупроводниковые системы.

### Введение

В настоящее время для построения и анализа фазовых диаграмм все чаще используют расчетные методы, достоверность которых в первую очередь зависит от качества используемых физико-химических моделей и надежности исходных термодинамических данных. Поэтому актуальной задачей является развитие и реализация новых эффективных методов термодинамического моделирования фазовых и химических равновесий. Ранее в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ для расчета фазовых равновесий автором работы [1] был предложен метод выпуклых оболочек, на основе которого создан информационно-вычислительный комплекс PhDi [2, 3], позволяющий рассчитывать фазовые диаграммы бинарных систем. Позже был разработан программный комплекс TernAPI [4], основанный также на методе выпуклых оболочек и использованный для расчетов фазовых диаграмм тройных водно-органических систем. В дальнейшем его применяли и к отдельным металлическим системам [5], однако до настоящего времени полного тестирования возможностей TernAPI не осуществляли. В этой связи представляется резонным провести такое исследование именно на металлических и полупроводниковых системах из-за большого разнообразия фазовых превращений в них, а также из-за того, что эти превращения протекают в существенно более широкой области температур и давлений по сравнению с водно-органическими системами.

Цель настоящей работы – исследование возможностей и развитие программного комплекса TernAPI для изучения фазовых равновесий трехкомпонентных систем при использовании наиболее достоверных физико-химических моделей фаз и надежных экспериментальных данных о термодинамических свойствах составляющих систему веществ. В нашей работе для тестирования алгоритма были выбраны полупроводниковые системы Ga–In–Sb и Al–Ga–Sb, состояние изученности которых в литературе выглядит полным с точки зрения как эксперимента, так и термодинамического моделирования. Такой выбор позволит оценить качество предлагаемой модели и, в конечном итоге, качество самого расчета в сравнении с результатами, полученными другими методами.

### Анализ литературных данных

Наиболее полный набор термодинамических данных и фазовых диаграмм полупроводниковых систем опубликован в обзоре [6], по данным которого, взятым из оригинальных работ, в тройных системах Ga–In–Sb и Al–Ga–Sb не обнаружено тройных соединений, имеется жидкая фаза и подтверждено образование непрерывных  $\alpha$ -твердых растворов состава  $M_{1-x}Ga_xSb$  (M = Al, In). Разрезы GaSb–InSb и AlSb–GaSb являются квазибинарными с полной взаимной растворимостью в жидкой и твердой фазах. Взаимная растворимость сурьмы в металлических компонентах

систем и металлических компонентов в сурьме преобладающе мала.

Двойные системы Ga–Sb, In–Sb, Al–Sb представляют собой системы с одним конгруэнтно плавящимся соединением эквиаомного состава без видимых областей протяженности. Системы Ga–Al и Ga–In характеризуются наличием простой эвтектики. Термодинамические свойства твердых двойных соединений, их кристаллические структуры и фазовые равновесия в бинарных системах подробно описаны в обзоре [7].

Термодинамические свойства тройных систем, приведенные в [6], рассчитаны на основании экспериментальных данных по энтальпиям смешения расплавов при различных значениях температуры для нескольких разрезов и парциальных энергий Гиббса галлия в жидкости. Данные о термодинамических свойствах этих систем ниже поверхности солидуса в литературе не обнаружены.

Для описания термодинамических свойств фаз тройной системы Ga–In–Sb использовали такие термодинамические модели, как модель регулярных, субрегулярных и ассоциированных растворов. Описание этой тройной системы с помощью модели ассоциированных растворов представляется не вполне корректным, поскольку экспериментального подтверждения существования ассоциатов в жидкой фазе системы Ga–In–Sb, в отличие от других полупроводниковых систем (например, элементов II–VI групп), обнаружено не было. В работе [8] показано, что с помощью модели субрегулярных растворов можно адекватно описать как жидкую фазу в тройной системе Ga–In–Sb, так и псевдобинарный разрез  $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})\text{Sb}$ . Описание жидкой фазы и  $\alpha$ -твердых растворов в системе, полученное с помощью известных оптимизационных процедур в [8], опирается исключительно на экспериментальные данные по тройной системе, а также на рекомендованные в [7] данные для граничных бинарных систем. Сравнение результатов расчетов [8] с другими известными расчетными и экспериментальными данными позволило нам рассматривать их как наиболее надежное в настоящее время описание системы Ga–In–Sb.

Приводимые в литературе описания системы Al–Ga–Sb основаны на использовании различных термодинамических моделей. Так, авторы [9] применяли квазирегулярное описание двойных фаз и модель ассоциированных растворов; в [10] использовалось полиномиальное разложение зависимости избыточной энергии

Гиббса от температуры и состава. Оба подхода дают сопоставимые результаты с точки зрения точности описания фазовой диаграммы системы Al–Ga–Sb.

В результате проведенного анализа литературных данных в основу нашего расчета системы Ga–In–Sb с помощью программы TernAPI было положено описание [8], а система Al–Ga–Sb рассчитывалась с использованием моделей, представленных в [9, 10]. Задача проводимых расчетов заключалась в оценке эффективности метода выпуклых оболочек, лежащего в основе работы программного комплекса TernAPI, и попытке отделить ошибки, возникающие при выборе неудачной термодинамической модели, от погрешностей, которые могут появиться при работе программного комплекса. Кроме того, стояла задача проследить влияние выбора термодинамических моделей фаз на качество проводимых расчетов.

### Расчет фазовых диаграмм с помощью программного комплекса TernAPI

**Система Ga–In–Sb.** Аналогично работе [8], для описания жидкой фазы в тройной системе была проведена экстраполяция термодинамического описания двойных граничных систем на тройную систему с использованием метода Муггиани [11].

Общее выражение для описания термодинамических свойств жидких фаз в граничных двойных системах получено с использованием разложения в ряд Редлиха–Кистера [12]:

$$G^{ex} = x(1-x)\{(A_1+A_2T+A_3T\ln T) + (B_1+B_2T)(1-2x)+C_1(1-2x)^2\}. \quad (1)$$

Термодинамические параметры жидкой фазы в граничных системах Ga–In, Ga–Sb и In–Sb заимствованы из [8] и приведены в табл. 1.

Избыточная энергия Гиббса жидкой фазы ( $G^{ex}(l)$ ) тройной системы и  $\alpha$ -твердых растворов  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$  ( $G^{ex}(s)$ ) описывались с помощью модели субрегулярных растворов, согласно уравнениям:

$$G^{ex}(l) = x(\text{Ga})x(\text{In})x(\text{Sb})(a^l+b^lT), \quad (2)$$

$$G^{ex}(s) = x(\text{GaSb})x(\text{InSb})(a^s+b^sT). \quad (3)$$

Использованные в расчете параметры избыточной энергии Гиббса жидкой фазы и твердых растворов заимствованы из [8] с учетом их пересчета из кал/моль в Дж/моль и приведены ниже:

жидкая фаза:

$$a^l = -21224,43, \quad b^l = -45,5395;$$

Таблица 1

Термодинамические параметры жидкой фазы в системах Ga–In, Ga–Sb и In–Sb по данным [8]

Фаза	Система	Параметр уравнения (1)	Индекс соответствующего параметра ( $G^{ex}$ в Дж/г·атом)		
			1	2	3
жидкость	Ga(x)In(1-x)	A	4450	1,19185	0
		B	0	0,25943	0
		C	0	0	0
	Ga(x)Sb(1-x)	A	-13953,8	71,07866	-9,6232
		B	1722,9	-1,92588	0
		C	2128,3	0	0
	In(x)Sb(1-x)	A	-25631,2	102,9324	-13,45816
		B	-2115,4	-1,31907	0
		C	2908,9	0	0

твердые растворы (Ga,In)Sb:

$$a^s = 38045,11, b^s = -12,0072.$$

Источником параметров стабильности компонентов служили данные работы [13].

На основе термодинамического описания системы Ga–In–Sb методом выпуклых оболочек с помощью программного комплекса TernAPI был построен ряд изотермических сечений в области температур 300–550°C. В качестве примеров на рис. 1, а и 2, а приведены сечения при температурах 300 и 500°C. Для сравнения на рис. 1, б и 2, б представлены изотермические сечения из обзорной статьи [6], в которой за основу расчета, как и в настоящей работе, были приняты данные работы [8]. Легкость построения фазовых диаграмм с помощью программного комплекса TernAPI позволяет наглядно проследить трансформацию фазовых полей с изменением температуры.

Необходимо обратить внимание на тот факт, что сравнение результатов наших расчетов непосредственно с данными [8] было осложнено ошибками, обнаруженными в тексте статьи [8]. Так, в табл. 3, а работы [8] для всех трех двойных систем неверно указано, мольная доля какого из компонентов принята за  $x$ , а какого за  $(1-x)$ . Для того чтобы получить верное описание, необходимо в каждом случае поменять местами компоненты. Об этом же свидетельствуют описания двойных систем, приведенные в обзоре по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям полупроводников [7], на которые ссылаются в статье [8].

Надежность результатов проведенных расчетов с помощью программного комплекса TernAPI подтверждает тот факт, что на полученных нами диаграммах присутствуют все фазовые поля, имеющиеся на диаграммах, приведенных в литературе, даже столь небольшие, как поле чистой жидкой фазы вблизи граничной системы In–Sb в области 30 ат.% In (рис. 2). Площади фазовых полей также хорошо соответствуют диаграммам, приведенным в [6]. Поскольку в основу расчета в настоящей работе была положена модель с теми же параметрами, что и в работе [6], то все возможные отклонения от литературных данных можно было бы приписать непосредственно работе программы TernAPI. Однако было достигнуто довольно хорошее соответствие наших и литературных данных, поэтому можно говорить о надежности работы программы TernAPI.

Чтобы убедиться в достоверности такого вывода, мы дополнительно провели расчет положения линий ликвидуса системы Ga–In–Sb в интервале 570–950 К и сравнили эти данные непосредственно с экспериментальными данными работ [14–19]. На рис. 3 в качестве примера приведена проекция поверхности ликвидуса, расчет которой проводился с помощью программы TernAPI при значениях температуры (К) 653,15; 773,15; 873,15. Видно, что расчетные данные положения линии ликвидуса хорошо согласуются с экспериментальными.

**Система Al–Ga–Sb.** Как указывалось выше, для описания избыточной энергии Гиббса жидкой фазы

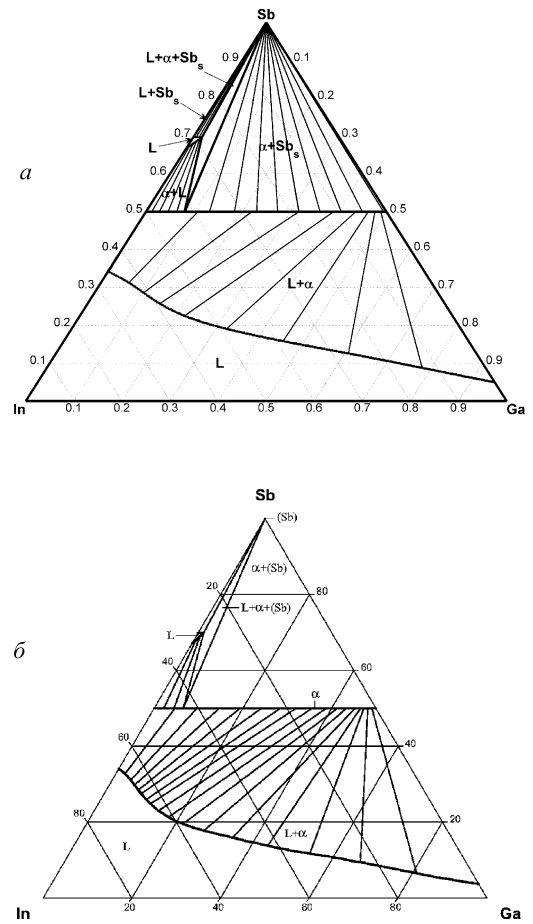
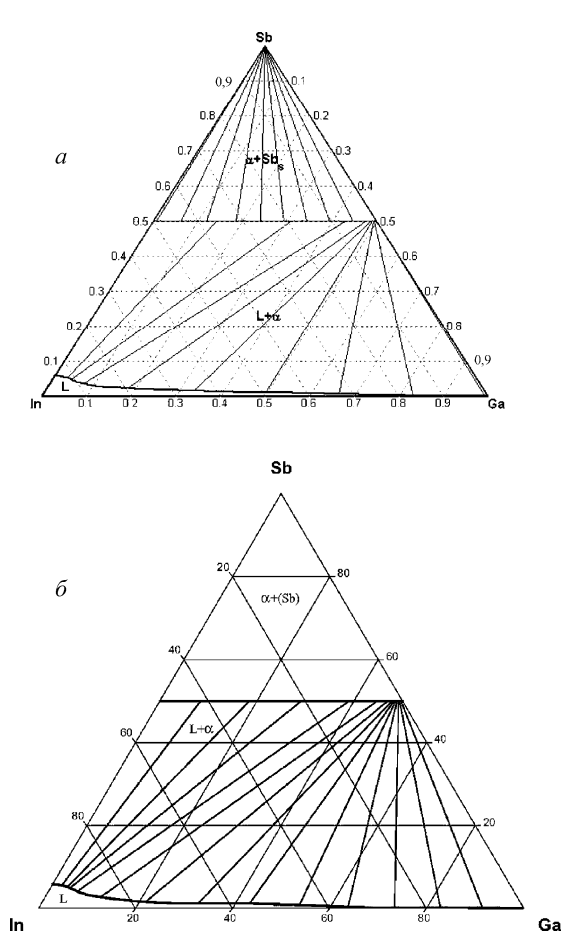


Рис. 1. Изотермическое сечение системы Ga–In–Sb при  $t = 300^\circ\text{C}$ :  $a$  – построенное с помощью программного комплекса TernAPI;  $b$  – по данным [8] (L – жидкая фаза,  $\alpha$ -твердые растворы,  $\text{Sb}_s$  – твердая сурьма)

Рис. 2. Изотермическое сечение системы Ga–In–Sb при  $t = 500^\circ\text{C}$ :  $a$  – построенное с помощью программного комплекса TernAPI;  $b$  – по данным [6] (L – жидкая фаза,  $\alpha$ -твердые растворы,  $\text{Sb}_s$  – твердая сурьма)

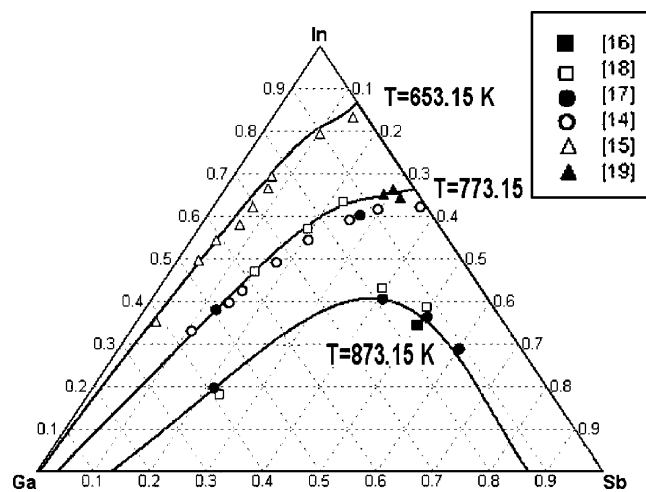


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса, построенная с помощью программного комплекса TernAPI при разных значениях температуры (сплошные линии), и экспериментальные данные по тройной системе Ga–In–Sb [14–19]

$$RT \ln \gamma_1 = (1-x_1)x_2\omega_{\text{Ga}_2\text{Sb}} - x_2x_3\omega_{\text{Al}_2\text{Ga}} + x_3(1-x_1)\omega_{\text{Sb}_2\text{Al}} + (1-2x_1)x_2x_3A + [-x_2(1-x_1)\omega_{\text{Ga}_2\text{Sb}} + 2x_1x_2(1-x_1)\omega_{\text{Sb}_2\text{GaSb}} + x_2^2(1-2x_1)\omega_{\text{Ga}_2\text{GaSb}}]k_{\text{GaSb}} + [-x_3(1-x_1)\omega_{\text{Sb}_2\text{Al}} + 2x_1x_3(1-x_1)\omega_{\text{Sb}_2\text{AlSb}} + x_3^2(1-2x_1)\omega_{\text{Al}_2\text{AlSb}}]k_{\text{AlSb}}, \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_2 = -x_1(1-x_2)\omega_{\text{Ga}_2\text{Sb}} + (1-x_2)x_3\omega_{\text{Al}_2\text{Ga}} - x_1x_3\omega_{\text{Sb}_2\text{Al}} + x_1(1-2x_2)x_3A + [-x_1(1-x_2)\omega_{\text{Ga}_2\text{Sb}} + x_1^2(1-2x_2)\omega_{\text{Sb}_2\text{GaSb}} + 2x_1x_2(1-x_2)\omega_{\text{Ga}_2\text{GaSb}}]k_{\text{GaSb}} + [x_1x_3\omega_{\text{Sb}_2\text{Al}} - 2x_1^2x_3\omega_{\text{Sb}_2\text{AlSb}} - 2x_1x_3^2\omega_{\text{Al}_2\text{AlSb}}]k_{\text{AlSb}}, \quad (5)$$

$$RT \ln \gamma_3 = x_1x_2\omega_{\text{Ga}_2\text{Sb}} + x_2(1-x_3)\omega_{\text{Al}_2\text{Ga}} + x_1(1-x_3)\omega_{\text{Sb}_2\text{Al}} + x_1x_2(1-2x_3)A + [x_1x_2\omega_{\text{Ga}_2\text{Sb}} - 2x_1^2x_2\omega_{\text{Sb}_2\text{GaSb}} - 2x_1x_2^2\omega_{\text{Ga}_2\text{GaSb}}]k_{\text{GaSb}} + [-x_1(1-x_3)\omega_{\text{Sb}_2\text{Al}} + x_1^2(1-2x_3)\omega_{\text{Sb}_2\text{AlSb}} + 2x_1x_3(1-x_3)\omega_{\text{Al}_2\text{AlSb}}]k_{\text{AlSb}}. \quad (6)$$

системы Al–Ga–Sb использовались две различные модели. В рамках модели ассоциированных растворов в настоящей работе, по аналогии с [9], предполагалось существование двух ассоциатов AlSb и GaSb. Коэффициенты активности компонентов ( $\gamma_i$ ) тройной системы связаны с мольными долями компонентов  $x_1, x_2, x_3$  (здесь индекс 1 относится к Sb, индекс 2 – к Ga, индекс 3 – к Al) соотношениями (4)–(6). Параметры  $\omega_{ij}$ , входящие в эти уравнения, представляют собой энергии соответствующих парных взаимодействий и вносят вклад в избыточную энергию Гиббса. Коэффициенты  $k_{\text{AlSb}}$  и  $k_{\text{GaSb}}$  – константы образования ассоциатов AlSb и GaSb соответственно.

Выражение для избыточной энергии Гиббса жидкой фазы в тройной системе имеет вид:

$$G^{ex}(l) = x_1RT \ln \gamma_1 + x_2RT \ln \gamma_2 + x_3RT \ln \gamma_3. \quad (7)$$

Коэффициенты активности ассоциатов GaSb и AlSb ( $\gamma_{\text{GaSb}}$  и  $\gamma_{\text{AlSb}}$ , соответственно) выражаются соотношениями (8) и (9) (здесь  $x$  – мольная доля GaSb):

$$RT \ln \gamma_{\text{GaSb}} = \omega_{\text{GaSb}_2\text{AlSb}}(1-x)^2, \quad (8)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{AlSb}} = \omega_{\text{GaSb}_2\text{AlSb}}x^2. \quad (9)$$

Параметры уравнений (4)–(9), использованные для построения фазовой диаграммы системы Ga–Al–Sb с помощью программного комплекса TernAPI, заимствованы из [9] и приведены в табл. 2.

Второй моделью, использованной в настоящей работе для описания жидкой фазы тройной системы Al–Ga–Sb, была полиномиальная модель. Согласно [10], избыточная энергия Гиббса жидкой фазы в тройной системе может быть представлена в виде:

$$\frac{G^{ex}(l)}{RT} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \left[ \frac{w_{ij} + w_{ji}}{2} + \left( \frac{w_{ij} - w_{ji}}{2} \right) (x_j - x_i) - 4v_{ij}x_ix_j \right] x_ix_j + x_1x_2x_3(u_1x_1 + u_2x_2 + u_3x_3), \quad (10)$$

где  $w_{ij}, v_{ij}$  – параметры растворов, которые полностью определяются термодинамическими свойствами граничных бинарных систем, а  $u_i$  – параметры, введенные дополнительно для описания данной тройной системы. Все эти параметры, являющиеся функциями температуры, приведены в табл. 3. Здесь индекс 1 относится к Al, индекс 2 – к Ga, индекс 3 – к Sb.

Как и в [10], в настоящей работе для описания твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  мы использовали модель регулярных растворов:

$$G^{ex}(s) = RTx(\text{GaSb})x(\text{AlSb})\alpha, \quad (11)$$

где  $\alpha = 521,65/T - 0,5142$ .

Параметры стабильности компонентов системы (в Дж/моль) заимствованы из [20]:

$$G_{\text{S}_2\text{Al}} = -\Delta_m s_A(T_{m,A} - T) = -10792 + 11,56T, \quad (12)$$

$$G_{\text{S}_2\text{Ga}} = -\Delta_m s_A(T_{m,A} - T) = -5589,82 + 18,4529T, \quad (13)$$

$$G_{\text{S}_2\text{Sb}} = -\Delta_m s_A(T_{m,A} - T) = -19874 + 21,9868T. \quad (14)$$

Изотермические сечения системы Al–Ga–Sb построены методом выпуклых оболочек с помощью программного комплекса TernAPI в широком интервале температур. В качестве примера на рис. 4 приведены изотермические сечения системы, рассчитанные с использованием полиномиальной модели жидких растворов при температурах 600 и 850°C.

Таблица 2

Параметры модели ассоциированных растворов тройной системы Al–Ga–Sb ( $\omega_j$  в кал/моль,  $k_i$  – безразмерные величины)

Параметры модели ассоциированных растворов					
по данным [9]			оптимизированные в настоящей работе		
$\omega_{Sb\_Al} = -600$	$\omega_{Ga\_Sb} = -500$	$\omega_{Al\_Ga} = 1300$	$\omega_{Sb\_Al} = -2142$	$\omega_{Ga\_Sb} = 888$	$\omega_{Al\_Ga} = -568$
$\omega_{Sb\_AlSb} = -31573$	$\omega_{Sb\_GaSb} = -5812$	–	$\omega_{Sb\_AlSb} = -34030$	$\omega_{Sb\_GaSb} = -10493$	–
$\omega_{Ga\_AlSb} = -10000$	$\omega_{Ga\_GaSb} = -9812$	–	$\omega_{Ga\_AlSb} = -9308$	$\omega_{Ga\_GaSb} = -10827$	–
$\omega_{Al\_AlSb} = -2326$	$\omega_{Al\_GaSb} = -2000$	–	$\omega_{Al\_AlSb} = -878$	$\omega_{Al\_GaSb} = 1153$	–
$k_{AlSb} = 0,0045$	$k_{GaSb} = 0,094$	–	–	–	–
$\omega_{GaSb\_AlSb} = 29,0$		–	$\omega_{GaSb\_AlSb} = 3458$	–	–

Таблица 3

Параметры полиномиальной модели для расчета избыточной энергии Гиббса жидкой фазы тройной системы Al–Ga–Sb по данным [10]

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$w_{12}$	$249,03/T - 0,10124$	$u_1$	$6334,61/T - 7,0845$
$w_{21}$	$404,83/T - 0,25633$	$u_2$	$-3008,24/T + 6,7068$
$v_{12}$	0,0	$u_3$	$-7709,44/T + 3,6247$
$w_{23}$	$-1657,6/T + 9,615 - 1,2631 \ln T$	–	–
$w_{32}$	$-2221,6/T + 15,3011 - 2,016 \ln T$	–	–
$v_{23}$	$213,9/T + 0,0435$	–	–
$w_{13}$	$-1932,93/T + 0,3196$	–	–
$w_{31}$	$607,94/T - 0,03867$	–	–
$v_{13}$	$704,31/T$	–	–

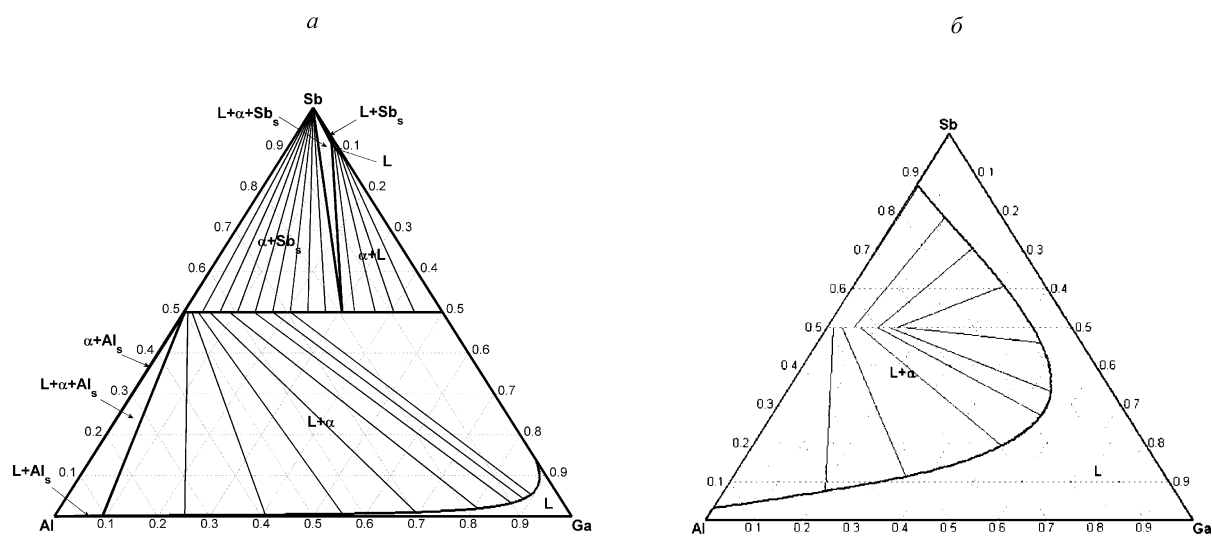


Рис. 4. Изотермические сечения системы Al–Ga–Sb при 600°C (а) и 850°C (б), построенные с помощью программного комплекса TernAPI с использованием полиномиальной модели жидкой фазы (L – жидкая фаза,  $\alpha$  – твердые растворы,  $Sb_s$  – твердая сурьма,  $Al_s$  – твердый алюминий)

Сравнение полученных нами результатов с данными [6] позволяет заключить, что при температуре выше  $800^{\circ}\text{C}$  методом выпуклых оболочек удается достичь хорошего описания фазовой диаграммы системы Al–Ga–Sb при использовании как модели ассоциированных растворов, так и полиномиальной модели жидкой фазы. При более низкой температуре адекватное описание фазовой диаграммы достигается лишь при использовании полиномиальной модели. Так, например, на изотермическом сечении при  $600^{\circ}\text{C}$ , полученном при расчете с использованием полиномиальной модели, присутствует область трехфазного равновесия  $L+\alpha+\text{Sb}_s$ , тогда как в результате расчета по модели ассоциированных растворов такой области нет (рис. 5). Эта же трехфазная область отчетливо присутствует на фазовых диаграммах работы [6]. Данное наблюдение может быть объяснено тем, что в описании с помощью модели ассоциированных растворов используется меньшее число параметров, чем при описании с помощью полиномиальной модели. Заметим также, что вопрос применимости модели ассоциированных растворов к системе Al–Ga–Sb остается спорным в силу того, что не найдено экспериментального подтверждения существования ассоциатов в жидкой фазе системы.

Данные расчета с помощью программного комплекса TernAPI сравнили также с экспериментальными данными [21], а именно с положением линии ликвидуса системы Al–Ga–Sb при разных температурах.

Проведенное сравнение подтвердило сделанное выше заключение о том, что полиномиальная модель лучше описывает систему Al–Ga–Sb, чем модель ассоциированных растворов. В попытке улучшить описание жидкой фазы с использованием модели ассоциированных растворов мы провели оптимизацию параметров модели по имеющимся экспериментальным данным [21] при значениях температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ): 600, 700, 800, 900 и 1000. На рис. 6 приведены сечения фазовой диаграммы системы Al–Ga–Sb для двух из пяти рассчитанных температур. Отметим, что экспериментальные данные, приводимые в [21], являются, по мнению самих авторов, наиболее достоверными, поскольку они были получены в результате критического анализа тринадцати публикаций, содержащих результаты экспериментальных исследований тройной системы Al–Ga–Sb. Оптимизированные нами параметры модели ассоциированных растворов приведены в табл. 2 вместе с данными [9].

В табл. 4 приведены стандартные отклонения ( $\sigma$ ) рассчитанных данных от экспериментальных [21] до и после оптимизации параметров модели ассоциированных растворов. Видно, что проведенная нами оптимизация параметров модели ассоциированных растворов позволяет заметно улучшить описание кривой ликвидуса для всех выбранных температур. Однако попытка применить полученные оптимизированные параметры модели ассоциированных растворов для описания фазовых равновесий вблизи сурьмяного угла

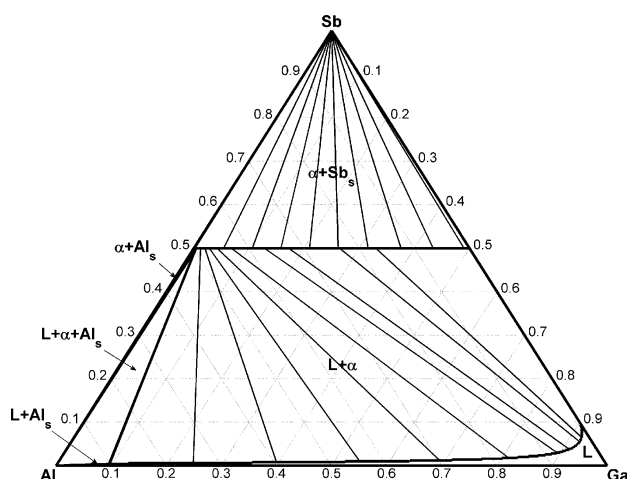


Рис. 5. Изотермическое сечение системы Al–Ga–Sb при  $600^{\circ}\text{C}$ , построенное с помощью программного комплекса TernAPI с использованием модели ассоциированных растворов (L – жидкая фаза,  $\alpha$  – твердые растворы,  $\text{Sb}_s$  – твердая сурьма,  $\text{Al}_s$  – твердый алюминий)

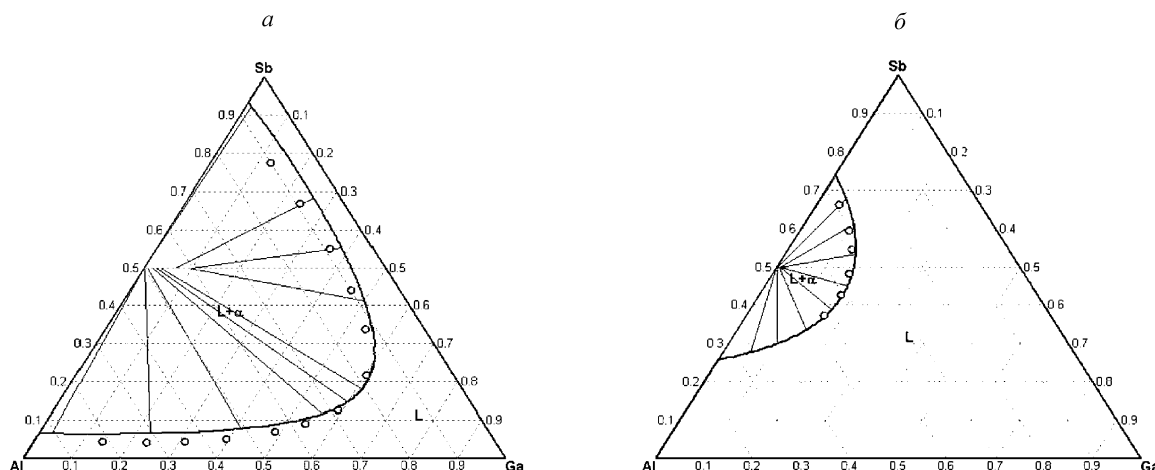


Рис. 6. Изотермические сечения системы Al–Ga–Sb при 800°C (а) и 1000°C (б), построенные с помощью программного комплекса TernAPI с использованием модели ассоциированных растворов после оптимизации ее параметров (сплошные линии) и экспериментальные данные (кружки) [21] (L – жидкая фаза, α – твердые растворы)

фазовой диаграммы Al–Ga–Sb при температуре 600°C не приводит к качественному улучшению ситуации. При таком описании на фазовой диаграмме по-прежнему отсутствуют области жидких растворов и область трехфазного равновесия  $L+\alpha+Sb_s$ . Таким образом, можно говорить о том, что, как и в других методах расчета фазовых диаграмм, в методе выпуклых оболочек выбор адекватной модели раствора является ключевым фактором для успешного построения фазовых диаграмм.

### Заключение

В результате проведенных расчетов удалось показать, что программный комплекс TernAPI позволяет надежно описывать фазовые равновесия в тройных полупроводниковых системах, проследить изменение геометрии фазовых полей и последовательность фазовых превращений с изменением температуры. Установлено, что для корректного построения фазо-

вой диаграммы Al–Ga–Sb необходимо использовать полиномиальную модель жидких растворов.

Авторы благодарят А.Л. Воскова за помощь при настройке программного комплекса.

Таблица 4

Стандартные отклонения расчетных величин от экспериментальных данных при описании системы Al–Ga–Sb с помощью модели ассоциированных растворов при разных значениях температуры

$t, ^\circ\text{C}$	Значение $\sigma$	
	до оптимизации	после оптимизации
600	6,9	7,3
700	15,6	9,7
800	34,6	13,7
900	53,7	17,9
1000	87,3	6,0

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00506-а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин Г.Ф. // ЖФХ. 2003. **77**. № 10. С.1874.
2. Белов Г.В., Воронин Г.Ф., Горячева В.И., Емелина А.Л., Успенская И.А. // Математическое моделирование. 2006. **18**. № 1. С. 67.
3. Belov G.V., Emelina A.L., Goriacheva V.I., Uspenskaya I.A., Voronin G.F. // J. Alloys Comp. 2008. **452**. N 1. P. 133.
4. Восков А.Л., Шишин Д.И., Простакова В.А., Успенская И.А., Воронин Г.Ф. // Вестн. КГТУ. 2010. № 1. С. 110.
5. Восков А.Л., Воронин Г.Ф. // ЖФХ. 2010. **84**. № 4. С. 605.
6. Effenberg G., Plyenko S. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. 2006. **11C/1**. P. 410.
7. Ansara I., Chatillon C., Lukas H.L. et al. // Calphad. 1994. **18**. P. 177.
8. Yang J., Watson A. // Calphad. 1994. **18**. N 2. P. 165.



9. *Osamura K., Nakajima K., Murakami Y.* //J. Electrochem. Soc. 1979. **126**. P. 1992.
10. *Sharma R.C., Srivastava M.* //Calphad. 1992. **16**. N 4. P. 387.
11. *Muggiani J.-M., Gambino M., Bros J.-P.* //J. Chim. Phys. 1975. **72**. N 1. P. 83.
12. *Redlich O., Kister A.T.* //Ind. Eng. Chem. 1948. **40**. N 2. P. 345.
13. *Dinsdale A.T.* //Calphad. 1991. **15**. N 4. P. 317.
14. *Antypas G.* //J. Cryst. Growth. 1972. **16**. P.181.
15. *Joullie A., Aulombard R., Bougnot G.* //J. Cryst. Growth. 1974. **24/25**. P. 276.
16. *Woolley J.C., Less D.G.* //J. Less-Common Metals. 1959. **1**. P. 192.
17. *Blom G.B., Plaskett T.S.* //J. Electrochem. Soc. 1971. **118**. N 2. P. 1831.
18. *Miki H., Segawa K., Otsubo M. et al.* //Jap. J. Appl. Phys. 1978. **17**. N 12. P. 2079.
19. *Abrokwah J.K., Gershenson M.* //J. Electron. Mater. 1981. **10**. N 2. P. 379.
20. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Ohio, 1973.
21. ACerS – NIST Phase Equilibria Diagrams. NIST Standard Reference Database 31. Version 3.1.0. The American Ceramic Society. 2004-2005.

Поступила в редакцию 10.06.10.

## CALCULATION OF PHASE DIAGRAMS OF TERNARY SYSTEMS M–Ga–Sb (M=In,Al) BY CONVEX HULL APPROACH

V.A. Prostakova, V.I. Goryacheva, I.B. Kutsenok

(Division of Physical Chemistry)

The ternary semiconductor phase diagrams M–Ga–Sb (M=In,Al) have been calculated by means of convex hull approach. The software package TernAPI was tested as an effective tool for these purposes. New facilities and advantages of this package have been proved. It enables to build up ternary phase diagrams based on thermodynamic properties of all phases existing in systems. The changes of phase region shapes and phase transformations with temperature could be studied by means of the package TernAPI. Selecting reliable thermodynamic models of solutions is of crucial importance for correct calculations of phase equilibria. It has been shown that an adequate phase diagram could be constructed in case of usage of a polynomial model of liquid solutions in the system Al–Ga–Sb.

**Key words:** *phase diagrams, convex hull approach, thermodynamic solution models, ternary semiconductor systems.*

**Сведения об авторах:** *Простакова Виктория Александровна* – студентка кафедры физической химии химического факультета МГУ ([victoria.prostakova@gmail.com](mailto:victoria.prostakova@gmail.com)); *Горячева Валентина Ивановна* – ст. научн. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук ([goracheva@td.chem.msu.ru](mailto:goracheva@td.chem.msu.ru)); *Куценко Илья Борисович* – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук ([ibk@td.chem.msu.ru](mailto:ibk@td.chem.msu.ru)).