

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ InP — InAs — InSb

© 2010 Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 09.04.2010 г.

Аннотация. На основании расчета температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса смешения установлены координаты поверхности сольвуса в квазитройной системе InP — InAs — InSb. Методами рентгенофазового анализа подтверждено, что в этой системе при комнатной температуре однородными являются твердые растворы с содержанием арсенида индия более 90 мол. %.

Ключевые слова: твердый раствор, фазовая диаграмма, поверхность растворимости, стабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$ широко применяются для изготовления оптоэлектронных приборов (лазеров, светодиодов, фотодиодов, оптических фильтров), датчиков Холла, магнетометров, детекторов, термоэлектрических и других приборов. Четверные твердые растворы, изопериодные с подложками InAs и GaSb, имеют важное преимущество перед тройными, поскольку позволяют изменять ширину запрещенной зоны материала при сохранении периода решетки. В частности, для твердых растворов, образующихся в квазитройной системе InP — InAs — InSb, совпадающих по периоду решетки с InAs, ширина запрещенной зоны и энергия спин-орбитального расщепления имеют близкие значения в широком диапазоне составов. Эта особенность, как известно, усиливает действие безызлучательной рекомбинации по механизму Оже. Благодаря этим свойствам, твердые растворы InAsSbP являются перспективными для использования в качестве материала активной области фотоэлементов [1].

Для некоторых систем на основе $A^{III}B^V$ характерно явление несмешиваемости в определенной области температур и составов. Информация о разрывах растворимости компонентов в твердой фазе является чрезвычайно важной, поскольку несмешиваемость и нестабильность могут оказаться серьезными препятствиями при оптимизации технологических режимов получения полупроводников с заданными свойствами.

Твердые растворы $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ образуются в четырехкомпонентной системе In — P — As — Sb, T - x - y - z проекция которой может быть представлена в виде концентрационного тетраэдра. Учитывая квазибинарный характер политермических сечений InP — InAs, InAs — InSb, InP — InSb [2—4], осуществляющих триангуляцию соответствующих тройных систем, очевидно, что разрез, проходящий через фигуративные точки устойчивых соединений АВ, должен осуществлять тетраэдрацию четверной системы In — P — As — Sb и может рассматриваться как самостоятельная тройная (квазитройная) система.

Цель настоящей работы заключалась в установлении границ твердофазной растворимости в квазитройной системе InP — InAs — InSb.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Поскольку в трех квазибинарных системах, ограничивающих квазитройную InP — InAs — InSb, наблюдается различная устойчивость твердых растворов: от полной их стабильности в системе InP — InAs до отсутствия твердофазной растворимости в InP — InSb, это должно отразиться на протяженности области существования четверных твердых растворов с анионным замещением. Для определения границ твердофазной растворимости в тройной системе InP — InAs — InSb были рассчитаны концентрационные зависимости относительной молярной свободной энергии смешения (G^M - x кривые). Поскольку использование модели регулярных растворов и ее модификаций затруд-

нено из-за большого разброса значений параметра взаимодействия в квазибинарных системах и отсутствия данных для квазитройной, в настоящей работе в качестве входных параметров использовали тепловые и упругие характеристики соединений InB^V. Подобный подход (т.н. «физическая концепция» твердого раствора [5]) подробно описан в [6], где представлены результаты расчета для квазибинарных систем InB^V — InC^V, а также использованные значения модуля Юнга, коэффициента линейного расширения, константы Грюнайзена и температуры Дебая.

Для тройной системы в отличие от двойных деформационная (упругая) составляющая свободной энергии рассчитывалась, исходя из разложения в ряд энтальпии смешения тройных систем [7]:

$$G_{def}(x, y, T) = G_{def}^{AB}(x_a, T) \cdot x_a \cdot x_b + G_{def}^{AC}(x_c, T) \cdot x_a \cdot x_c + G_{def}^{BC}(x_b, T) \cdot x_c \cdot x_b, \quad (1)$$

где G_{def}^{ij} рассчитывались по формуле

$$G_{def}^{ij}(x, T) = \varphi d(x, T) [\Delta d(T)]^2 E(x, T) x(1-x), \quad (2)$$

$\varphi = 3\pi N_A z/16$, 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. Использовались линейные температурные зависимости периода решетки и модуля Юнга для трех квазибинарных систем, образующих квазитройную.

Вибрационная составляющая свободной энергии Гиббса квазитройной системы рассчитывалась по формуле:

$$G_v(x, y, T) = G_v[\Theta(x, y, T)/T] \cong -RT - 3RT \ln(T/\Theta(x, y, T)) + 9/8(R\Theta(x, 0)), \quad (3)$$

при этом

$$\Theta(x, y, T) = \Theta(x, y, 0) [1 - \alpha_v(x, y, T) \gamma_g(x, y) t].$$

Для построения концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса смешения G^M квазитройных твердых растворов предварительно были рассчитаны избыточная энтропия смешения и энтальпия смешения:

$$S^E(x, y, T) = S^{ex}(x, y, T) - [x \cdot S_{BC} + y \cdot S_{AB} + (1-x-y) \cdot S_{AC}], \quad (4)$$

$$H^E(x, y, T) = H_v^E(x, y, T) + H_{def}^E(x, y, T), \quad (5)$$

$$G^E(x, y, T) = H^E(x, y, T) - TS^E(x, y, T), \quad (6)$$

$$G^M(x, y, T) = G^E(x, y, T) +$$

$$+ RT[x \cdot \ln x + y \cdot \ln y + (1-x-y) \ln(1-x-y)], \quad (7)$$

где $S^{ex}(x, y, T) = S_v(x, y, T) + S_{def}(x, y, T)$ — избыточная энтропия твердого раствора, S_{AB} , S_{BC} и S_{AC} — энтропии компонентов AB, BC и AC твердого раствора при температуре T :

$$S_v(x, y, T) = -\partial G_v / \partial T = 4R - 3R \ln(\Theta(x, y, T)/T) + 3RT(\beta/2)/(1-t\beta/2); \quad (8)$$

$$S_{def}(x, y, T) = -\partial G_{def} / \partial T = -G_{def}(x, y, T) [\partial \ln d(x, y, T) / \partial T + 2\partial \ln \Delta d(T) / \partial T + \partial \ln E(x, y, T) / \partial T] \quad (9)$$

$$H_v^E(x, y, T) = H_v(x, y, T) - [x \cdot H_v^{BC} + y \cdot H_v^{AB} + (1-x-y) \cdot H_v^{CB}] \quad (10)$$

$$H_v(x, y, T) = \partial(G_v/T) / \partial(1/T) = 9/8(R\Theta(x, y, 0)) + 3RT + 3RT^2(\beta/2) / (1-t\beta/2); \quad (11)$$

$$H_{def}^E(x, y, T) = H_{def}(x, y, T) = \partial(G_{def}/T) / \partial(1/T) = -TG_{def}(x, y, T) [\partial \ln d(x, y, T) / \partial T + 2\partial \ln \Delta d(T) / \partial T + \partial \ln E(x, y, T) / \partial T] + G_{def}(x, y, T). \quad (12)$$

Результаты расчетов, проведенных по формулам (1—12), представлены в виде G^M - x - y поверхностей системы InP — InAs — InSb для ряда температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для уточнения положения границ области растворимости в системе InP — InAs — InSb экспериментально были исследованы сплавы, принадлежащие семи различным политермическим сечениям концентрационного треугольника: (InSb_{0,3106}P_{0,6894}) — (InAs), (InSb_{0,1}P_{0,9}) — (InAs), (InAs_{0,98}P_{0,02}) — (InSb), (InAs_{0,8}P_{0,2}) — (InSb), (InAs_{0,9}P_{0,1}) — (InSb), (InAs_{0,5}P_{0,5}) — (InAs_{0,1}Sb_{0,9}) и (InAs_{0,5}P_{0,5}) — (InAs_{0,5}Sb_{0,5}). Выбор политермических сечений проводили, ориентируясь на результаты теоретического расчета, а также с учетом того, что область диаграммы, прилегающая к стороне фосфид индия — арсенид индия чрезвычайно трудна для экспериментального исследования ввиду высокого давления насыщенного пара летучих компонентов. Область концентрационного треугольника системы InAs — InSb — InP, прилегающая к вершине InAs, является наиболее интересной с точки зрения исследования положения границ растворимости в изучаемой системе.

Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали фосфор марки ОСЧ-9-5, индий Ин-000, сурьму Су-000. Мышьяк марки ОСЧ-9-5 предварительно очищали от оксидов сублимацией в вакууме. Образцы получали

однотемпературным синтезом в графитизированных кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 100 ч при температуре 783—800 К.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ДРОН 4-07 с фильтрованным $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучением ($\lambda = 1.7902$ нм). Съемку проводили в дискретном режиме с шагом 0.1° , время экспозиции в каждой точке составляло 1 с. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала 5×10^{-4} нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера представлены рассчитанные G^M - x - y поверхности системы $\text{InP} - \text{InAs} - \text{InSb}$ при 300 и 750 К. Набор подобного рода поверхностей при различных температурах позволил получить сечения поверхности сольвуса при фиксированных температурах (рис. 2а). Купол распада твердого раствора $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ показан на рис. 2б. Из представленных данных видно, что двухфазная область (смесь твердых растворов на основе $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ и на основе $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$) уменьшается по мере увеличения температуры, но даже при температуре немного ниже солидуса она занимает

значительную часть концентрационного треугольника.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что сплавы политермических сечений, проходящих в срединной части концентрационного треугольника: $(\text{InAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}) - (\text{InAs}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})$ и $(\text{InAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}) - (\text{InAs}_{0,1}\text{Sb}_{0,9})$, являются гетерофазными. На дифрактограммах (рис. 3) фиксируются линии, характерные для арсенида индия, смещенные в сторону меньших межплоскостных расстояний и линии антимонида сурьмы, смещенные в сторону больших углов. Это связано с замещением в решетке InSb больших по размеру атомов сурьмы атомами мышьяка и фосфора. С увеличением содержания InSb в сплаве интенсивность этих линий все больше растет.

Два разреза исходят из фигуративной точки арсенида индия. Сечение $(\text{InSb}_{0,311}\text{P}_{0,689}) - (\text{InAs})$ интересно тем, что все принадлежащие ему сплавы изопериодны InAs , таким образом, это важнейший разрез с точки зрения практического использования. Для образцов, относящихся к разрезу $(\text{InSb}_{0,311}\text{P}_{0,689}) - (\text{InAs})$, на дифрактограммах сплавов с содержанием более 90 мол. % InAs фиксируются только линии арсенида индия, практически несмещенные (рис. 4). Это свидетельствует о фор-

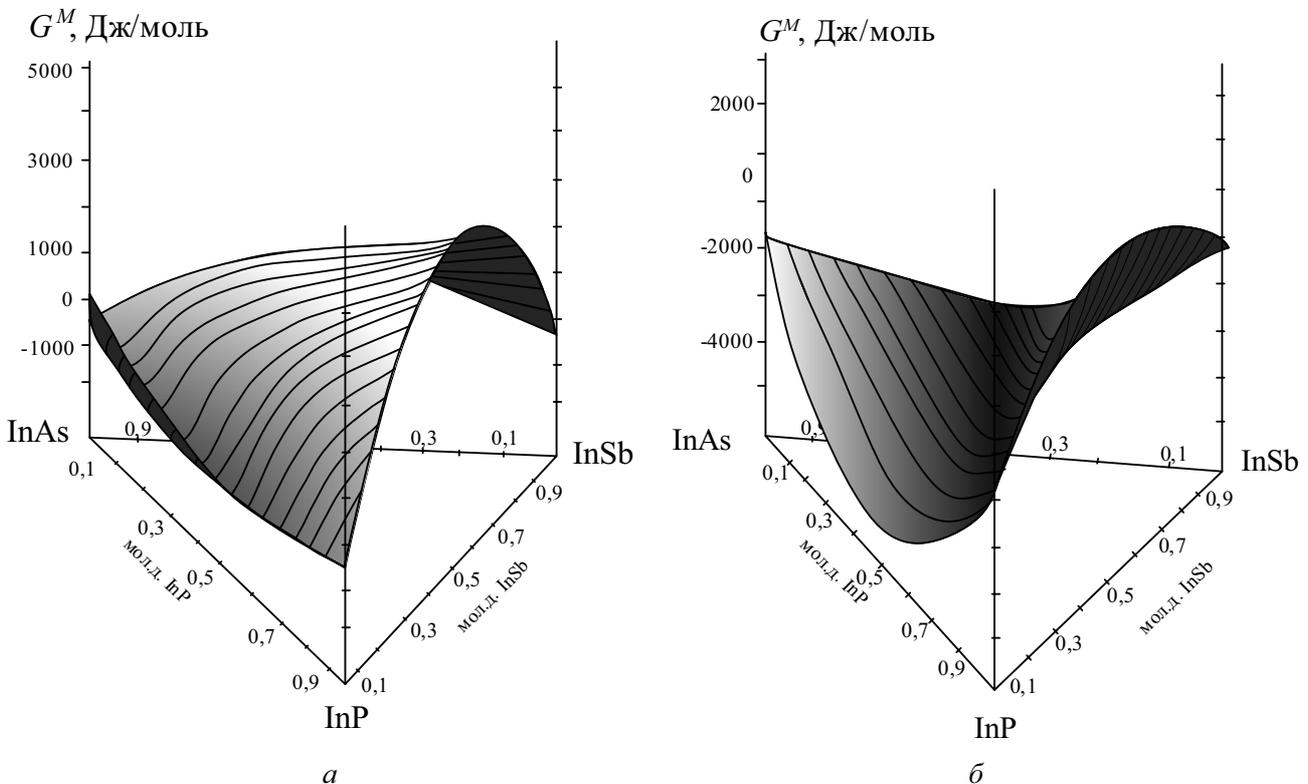


Рис. 1. Концентрационные зависимости свободной энергии смешения сплавов в системе $\text{InP} - \text{InAs} - \text{InSb}$ при температурах 300 К (а) и 750 К (б)

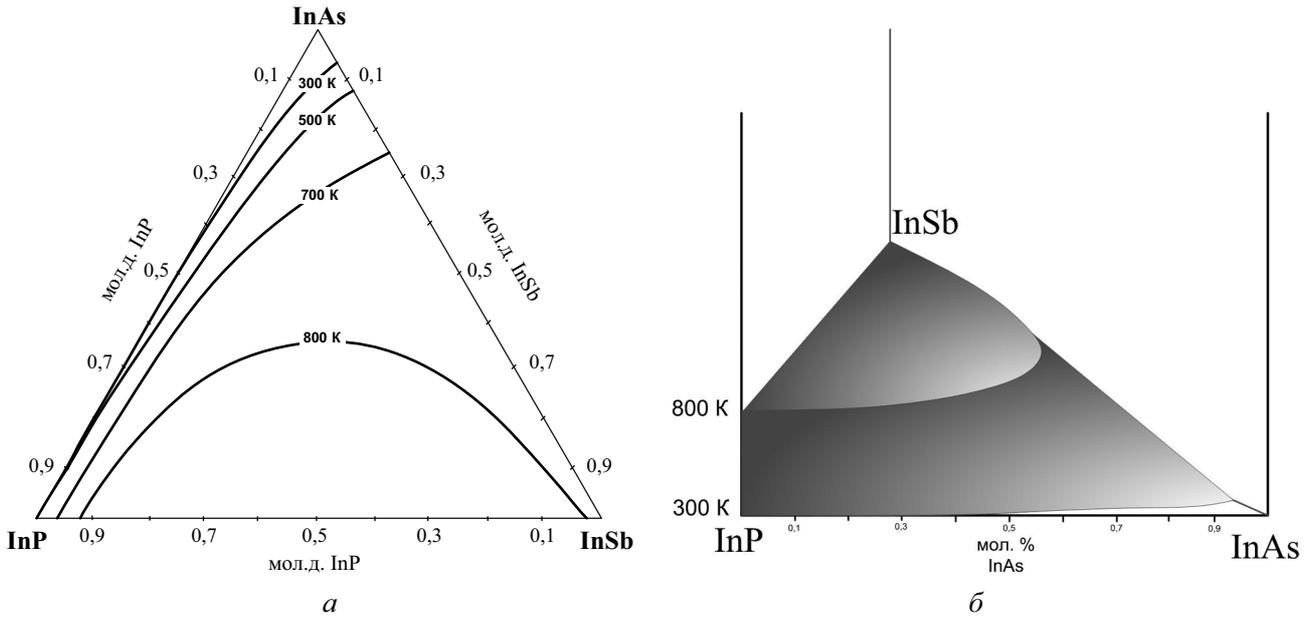


Рис. 2. Изотермические сечения поверхности сольвуса (а) и купол распада (б) в системе InP — InAs — InSb

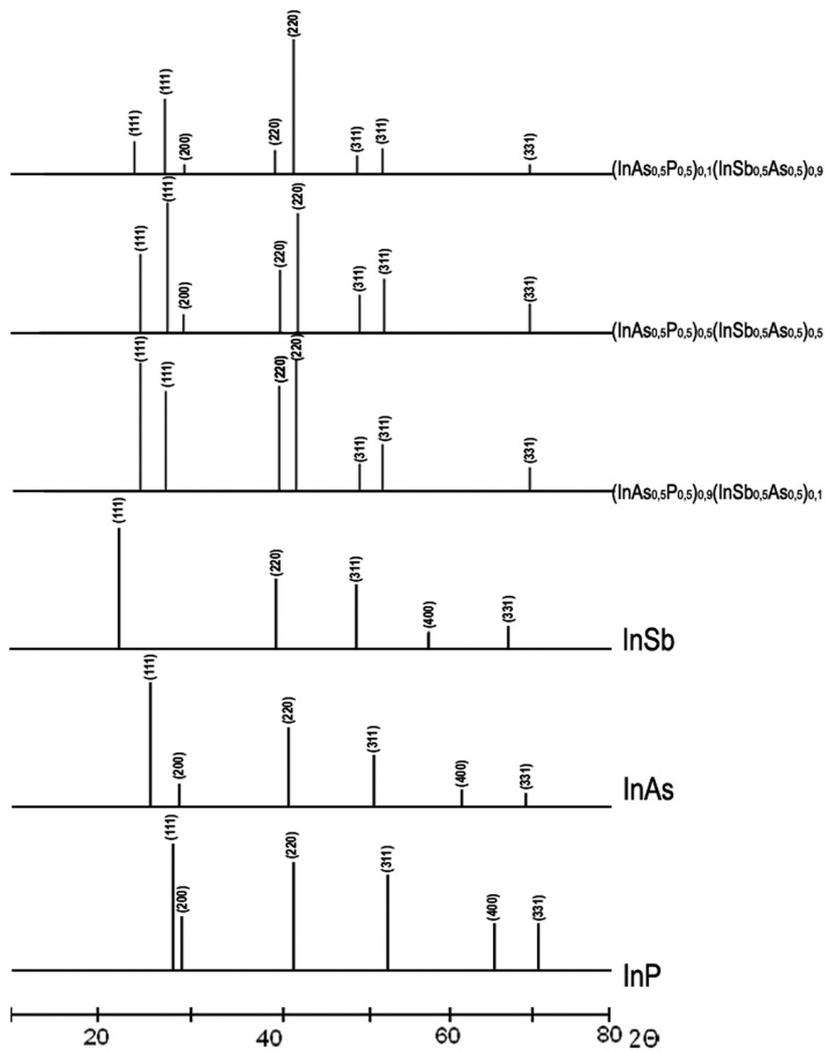


Рис. 3. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза $(\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}) - (\text{InAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})$

мировании однородного четверного твердого раствора. Поскольку в решетке арсенида индия при формировании такого твердого раствора происходит одновременное замещение мышьяка на большие по размеру атомы сурьмы и меньшие по размеру атомы фосфора, положение рефлексов изменяется незначительно. Однако на дифрактограммах образцов того же разреза, содержащих менее 80 мол. % InAs, появляются смещенные линии, отвечающие InSb, таким образом, данные образцы распадаются на две фазы, обогащенные арсенидом

и антимонидом индия, соответственно. Для разреза $(\text{InSb}_{0,1}\text{P}_{0,9}) - (\text{InAs})$ наблюдается подобная закономерность. При содержании InAs выше 90 мол. % на дифрактограмме присутствуют только линии, характерные для арсенида индия, однако уже в образце, содержащем 85 мол. % InAs, появляются линии, относящиеся к спектру InSb, что может свидетельствовать о наличии двух фаз.

Три разреза, исследованные нами, исходят из фигуративной точки антимонида индия. Их изучение позволяет проследить влияние области несме-

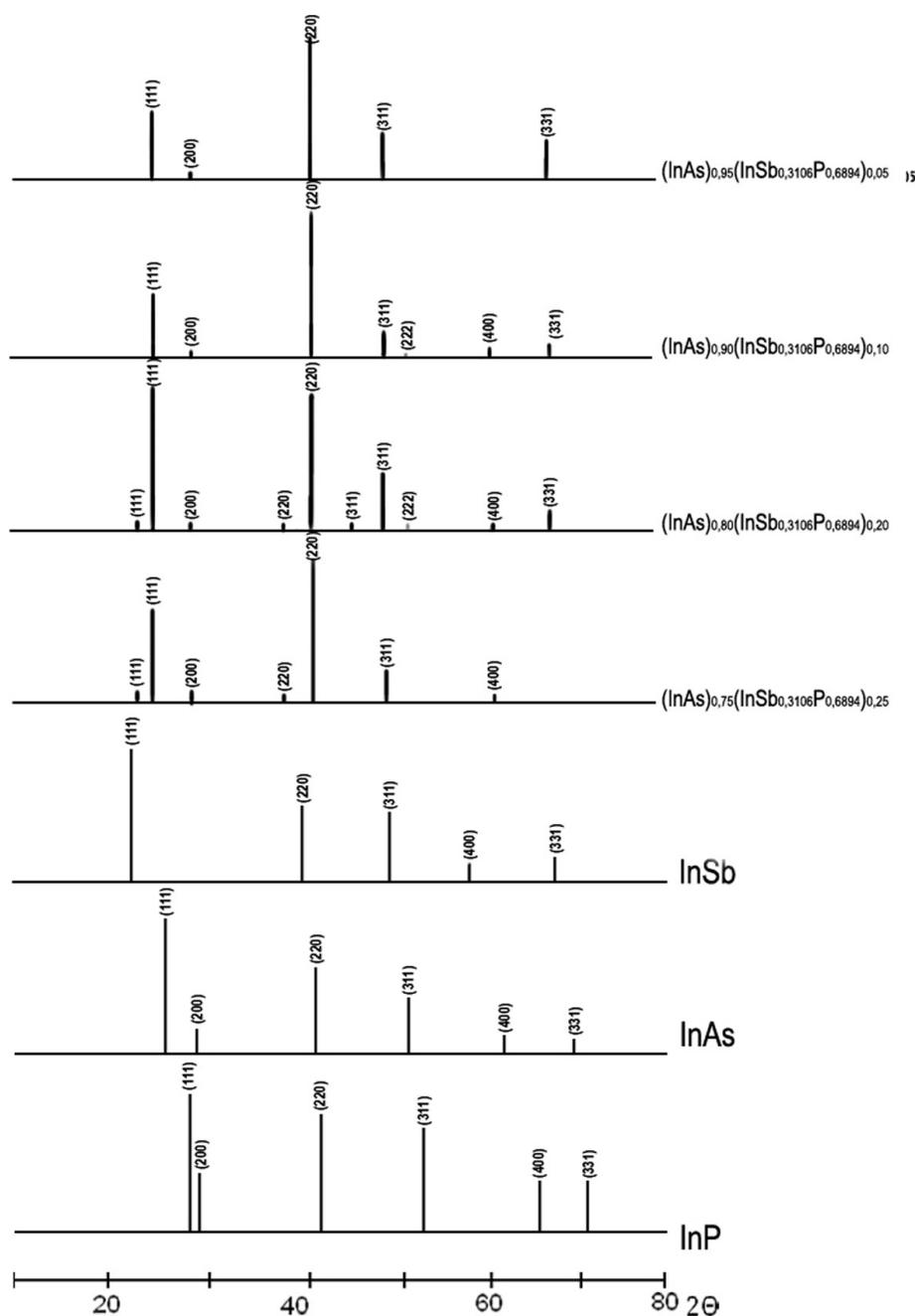


Рис. 3. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза $(\text{InAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}) - (\text{InAs}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})$

шиваемости, существующей в бинарной системе InAs — InSb, на стабильность четверных твердых растворов.

На дифрактограммах сплавов, принадлежащих сечениям $(\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2})\text{—}(\text{InSb})$ (рис. 5), $(\text{InAs}_{0,9}\text{P}_{0,1})\text{—}(\text{InSb})$ и $(\text{InAs}_{0,98}\text{P}_{0,02})\text{—}(\text{InSb})$ присутствуют как линии, характерные для арсенида индия, смещенные в сторону меньших межплоскостных расстояний, так и линии со значением межплоскостного расстояния, отвечающего антимониду сурьмы и смещенного в сторону больших углов. Таким об-

разом, для данных образцов наблюдается распад однородного раствора $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ на две фазы — обогащенных, с одной стороны, твердым раствором $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ и, с другой, $\text{InAs}_y\text{Sb}_{1-y}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для четверных растворов с замещением в анионной подрешетке $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ стабильность определяется характером взаимодействия в квазибинарной системе с участием сурьмы и фосфора: совместное присутствие этих компонентов приво-

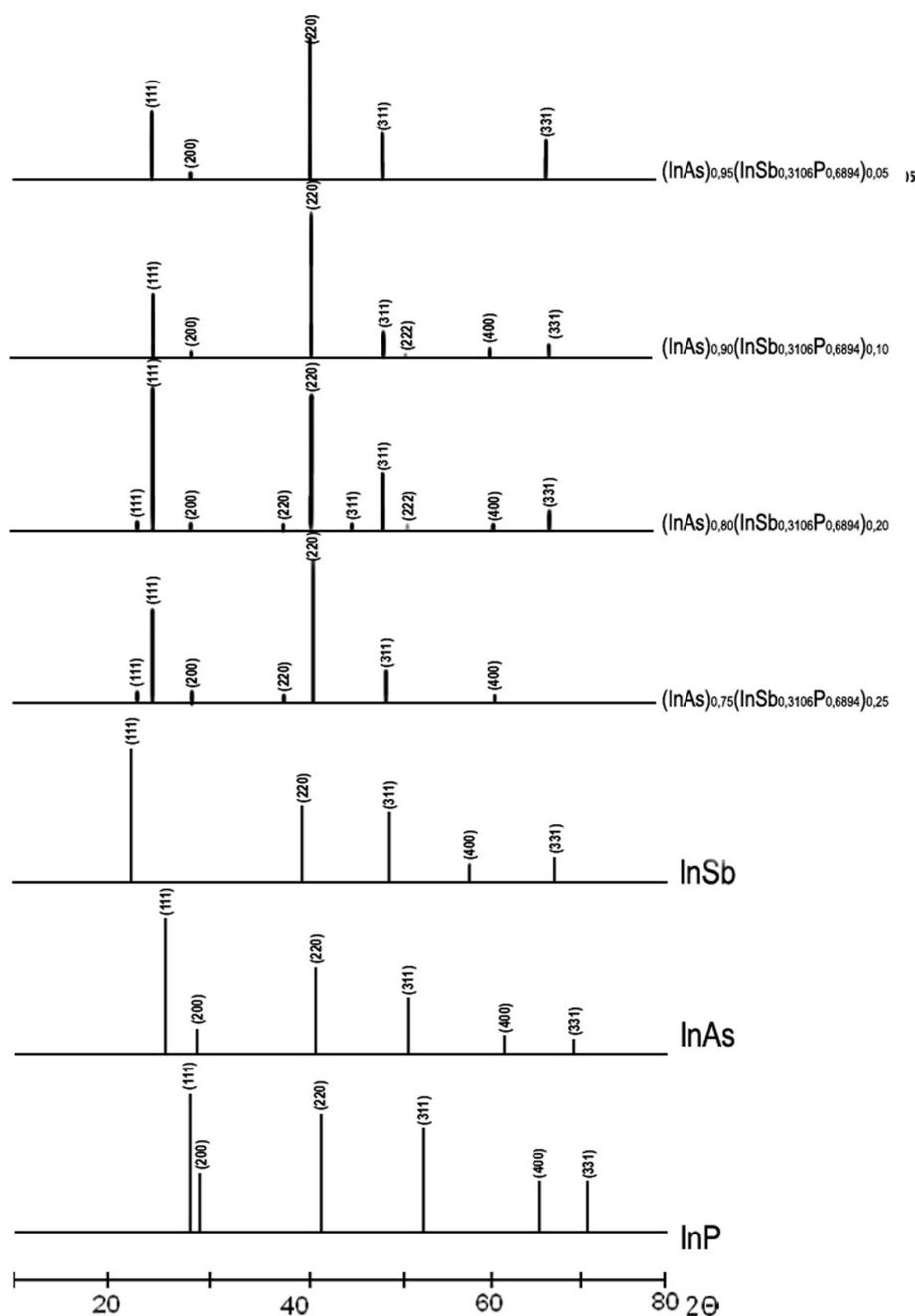


Рис. 4. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза $(\text{InSb}_{0,3106}\text{P}_{0,6894})\text{—}(\text{InAs})$

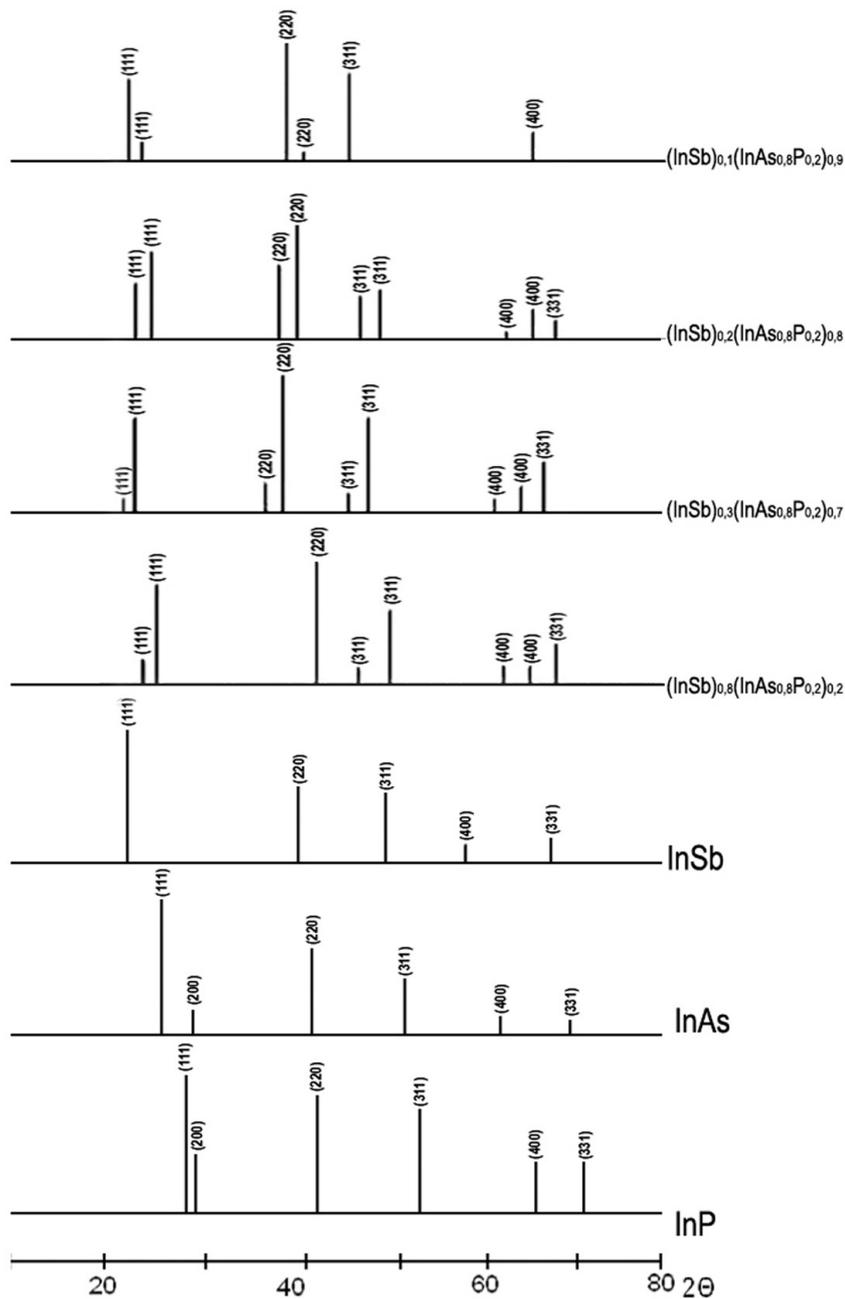


Рис. 5. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза $(\text{InAs}_{0.8}\text{P}_{0.2})_{1-x}\text{Sb}_x$ — (InSb)

дит к большим деформациям решетки, следствием чего является большая положительная величина энтальпии смешения и термодинамическая неустойчивость твердого раствора. Граница области распада при различных температурах имеет преимущественную ориентацию вдоль стороны InSb — InP .

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований можно заключить, что для четверных твердых растворов с замещением в анионной подрешетке $\text{InP}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$

характерна широкая область несмешиваемости, причем выгодным является разделение на фазы, обогащенные наиболее высокоплавким и наиболее низкоплавким компонентами.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК 02.552.11.7091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хвостиков В. П., Лунин Л. С., Кузнецов В. В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 33—37.
2. Боднарь И. В., Матяс Э. Е. // Ж. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 3. С. 796—799.
3. Stringfellow G. B., Greene P. E. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 5. P. 805—811.
4. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Шумская О. Н. // Ж. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 4. С. 710—713.
5. Удовский А. Л., Вамберский Ю. В., Иванов О. С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 1377—1380.
6. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Шумская О. Н. // Ж. физич. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 980—984.
7. Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А. Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. М.: Металлургия, 1974. 392 с.

Семенова Галина Владимировна — профессор кафедры общей и неорганической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova Galina V. — professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Татьяна Павловна — доцент кафедры общей и неорганической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: sushtp@yandex.ru

Sushkova Tatyana P. — assistant professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; e-mail: sushtp@yandex.ru