

ТВЕРДОФАЗНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ InAs — InSb

Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 12.03.10 г.

Аннотация. На основании расчета температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса смешения установлено, что в системе InAs — InSb критическая температура области распада составляет ~ 773 К. Методами рентгенофазового анализа и локального рентгеноспектрального микроанализа подтверждено, что однородные твердые растворы в системе InAs — InSb существуют при 300 К только при содержании арсенида индия более 95 мол. % и менее 6 мол. %.

Ключевые слова: распад твердых растворов, критическая температура, свободная энергия Гиббса смешения.

Abstract. The calculation of temperature-concentration Gibbs free mixing energy in the InAs — InSb system allowed to define the critical temperature of the decomposition area ~ 773 K. Powder and local electron probe microanalysis confirmed that uniform solid solutions in the InAs — InSb system exist at 300 K only when the content of indium arsenide is over 95 mol. % and less than 6 mol. %.

Keywords: decomposition of solid solutions, critical temperature, Gibbs free mixing energy.

Проблема термодинамической стабильности полупроводниковых сплавов становится все более значимой в связи с тем, что большинство твердых растворов являются неустойчивыми в некотором диапазоне составов и температур. Твердый раствор в области неустойчивости стремится уменьшить свою свободную энергию в результате распада, т.е. фазового преобразования, которое приводит к нарушению макроскопической однородности кристаллов и образованию смеси фаз разного состава. Часто распад может приводить к появлению нежелательных свойств материала или к изменению свойств со временем. С другой стороны, как известно, распад твердых растворов может в отдельных случаях оказывать благоприятное влияние на свойства, например, в случае дисперсионного упрочнения [1] или при получении наноструктурированного состояния [2]. Однако, вне зависимости от требуемого результата, при создании материалов на основе компонентов, образующих твердые растворы, необходимо знать фазовую диаграмму системы в широком диапазоне температур. Области несмешиваемости и нестабильности, существующие во многих тройных и почти всех четырехкомпонентных твердых растворах на основе $A^{III}B^V$, существенным образом ограничивают диапазон составов, которые могут быть использованы для создания приборов.

Проблема устойчивости твердых растворов на основе соединений $A^{III}B^V$ исследовалась теорети-

чески рядом авторов [3—6]. В литературе имеются работы [3], в которых в приближении регулярных растворов рассчитывали координаты областей возможного распада. Стрингфеллоу в [4,5], используя полуэмпирическую модель Филлипса и Ван Вехтена химической связи в полупроводниках, показал, что параметр взаимодействия в первую очередь определяется разницей периодов решеток составляющих твердый раствор бинарных компонентов (т.н. DLP-модель).

Анализ стабильности твердых растворов в системе InAs — InSb проведен в [7] с использованием модели регулярных растворов. Значение критической температуры, по мнению авторов [7], составляет 773 К. В работе [4] на основании DLP-модели рассчитана критическая температура для твердых растворов $InAs_xSb_{1-x}$ равная 572 К.

Таким образом, несмотря на то, что термодинамическая устойчивость твердых растворов на основе соединений $A^{III}B^V$ исследуется достаточно давно, до настоящего времени вопрос о координатах температурно-концентрационных областей растворимости и стабильности остается открытым, поскольку в литературе имеет место значительный разброс значений критических температур и концентраций, полученных в результате использования различных моделей.

Цель настоящей работы заключалась в термодинамическом анализе и экспериментальном исследовании твердофазной растворимости в системе InAs — InSb.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ InAs — InSb

Стабильность тройных твердых растворов, формирующихся в квазибинарных системах InAs — InSb, оценивали с помощью т.н. «физической концепции твердого раствора», методика которой подробно изложена в [8]. Указанный подход позволяет оценить вклад различных составляющих (упругой, вибрационной и др.) в свободную энергию Гиббса. Преимущество данной методики состоит в том, что необходимые для расчета механические и тепловые характеристики компонентов, как правило, надежно определены и табулированы в справочниках (табл. 1). Данные о концентрационной зависимости модуля Юнга, коэффициента линейного расширения, константы Грюнайзена и температуры Дебая для изучаемых твердых растворов в литературе отсутствуют, поэтому соответствующие зависимости считали аддитивными.

Полученные на основе «физической концепции твердого раствора» в настоящей работе данные представлены в виде G - T - x поверхности на рис. 1. По мере понижения температуры на кривых G^M — x появляются области отрицательной кривизны, таким образом, в некоторой области составов при этих температурах непрерывный раствор является неустойчивым. Это эквивалентно появлению гетерофазной области, отвечающей совместному присутствию твердых растворов, обогащенных антимонидом и арсенидом индия, и согласуется с общим видом диаграммы состояния этой системы, характеризующейся чрезвычайно пологим солидусом. На G - T - x поверхности (рис. 1) точками показано положение бинодали.

Локальные искажения кристаллической решетки твердого раствора, возникающие из-за различия атомных размеров составляющих компонентов, могут приводить к деформации и возникновению

Таблица 1
Тепловые и упругие характеристики соединений InB^V

Параметр	InAs	InSb
Θ_d , К [10]	251,00	205,00
E^* , ГПа	100,30	79,92
a , нм [10]	0,60584	0,64794
α_x , 10^{-6} К [10]	4,68	4,67
γ_2 [11]	0,67	0,55

* — рассчитано методом Фогхта — Ройса — Хилла с использованием параметров c_{ij} из [9].

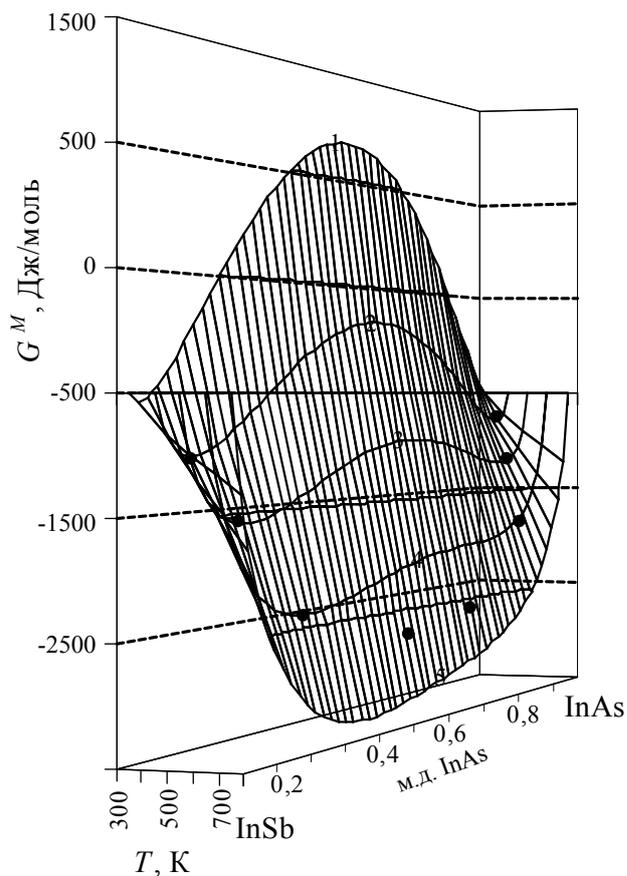


Рис. 1. Концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса смешения для системы InAs — InSb при температуре T (К): 1 — 300, 2 — 450, 3 — 550, 4 — 650, 5 — 800

упругой энергии деформации, что способствует увеличению нестабильности однородного твердого раствора. «Физическая концепция твердого раствора» позволяет на основании надежно определенных входных параметров не только выявить вклад такого рода деформационной энергии, но и вскрыть влияние каждой составляющей избыточной свободной энергии, приводящей к отклонению от идеальности. В табл. 2 представлены термодинамические функции смешения в системе InAs — InSb.

Как следует из представленных данных, определяющий вклад в величину избыточной энергии смешения вносит энтальпийный фактор, на что указывают небольшие значения избыточной энтропии смешения. Причем энтальпия смешения, обусловленная деформациями, на несколько порядков превышает вибрационную энтальпию. Избыточная энтропия смешения определяется, в основном, величиной вибрационной составляющей. Упругие составляющие, как энтропии, так и энтальпии крайне незначительно изменяются с температурой.

Термодинамические функции сплавов $InSb_{1-x}As_x$ при 300 К и 750 К

x , мол. д., InAs	H^E_v , Дж/моль	H^E_{def} , Дж/моль	S^E_v , Дж/К моль	S^E_{def} , Дж/К моль	TS^E , Дж/моль	G^E , Дж/моль	G^M , Дж/моль
$T=300$ К							
0,10	-0,0005	943,30	-0,05	0,0020	-13,92	957,26	146,83
0,20	-0,0009	1715,40	-0,09	0,0040	-24,18	1739,62	492,11
0,30	-0,0012	2301,10	-0,11	0,0060	-31,00	2332,07	809,18
0,40	-0,0013	2685,50	-0,12	0,0080	-34,59	2720,07	1042,26
0,50	-0,0014	2854,40	-0,13	0,0100	-35,16	2889,57	1161,55
0,60	-0,0013	2794,00	-0,12	0,0110	-32,93	2826,96	1149,14
0,70	-0,0012	2491,00	-0,10	0,0100	-28,10	2519,11	996,22
0,80	-0,0009	1932,50	-0,08	0,0090	-20,86	1953,37	705,87
0,90	-0,0005	1106,10	-0,04	0,0050	-11,43	1117,57	307,14
$T=750$ К							
0,10	-0,0049	943,40	-0,05	0,0020	-34,70	978,11	-1047,97
0,20	-0,0086	1715,60	-0,09	0,0040	-60,27	1775,83	-1342,93
0,30	-0,0113	2301,30	-0,11	0,0070	-77,25	2378,49	-1428,72
0,40	-0,0129	2685,70	-0,12	0,0090	-86,18	2771,87	-1422,68
0,50	-0,0133	2854,60	-0,13	0,0100	-87,59	2942,22	-1377,82
0,60	-0,0128	2794,30	-0,12	0,0110	-82,01	2876,26	-1318,29
0,70	-0,0111	2491,20	-0,10	0,0110	-69,95	2561,16	-1246,05
0,80	-0,0085	1932,70	-0,08	0,0090	-51,92	1984,60	-1134,16
0,90	-0,0063	1469,70	-0,04	0,0050	-28,44	1134,68	-891,4

Для оценки координат областей существования стабильных твердых растворов с позиций независимого метода, в настоящей работе проведен расчет температурно-концентрационных зависимостей свободной энергии Гиббса с помощью количественной теории растворов замещения [12], в рамках которой энтальпия смешения рассчитывается по формуле:

$$H^M = x(1-x)cmnz_M z_X (\Delta d/d)^2,$$

где x — состав (в мольных долях) твердого раствора; $m = k + l$ — число атомов в формульной единице соединения $M_k X_l$; z — формальная степень окисления; n — координационное число замещаемого атома; c — эмпирическая константа, связанная

с ионностью соединений; $\Delta d = d_2 - d_1$ ($d_2 > d_1$) — разность межатомных расстояний в соединениях, образующих твердый раствор, а $d = x_1 d_1 + x_2 d_2$ — среднее межатомное расстояние в решетке твердого раствора.

Данная формула применима для любых ионно-ковалентных соединений при условии близости их степеней ионности, например, в случае, если замещающие друг друга атомы принадлежат к одной подгруппе периодической системы, что справедливо для любых систем на основе $A^{III}B^V$.

В табл. 3 представлены значения критических температур, вычисленных в настоящей работе в соответствии с «физической концепцией твердого

Таблица 3

Критическая температура распада твердого раствора в системе InSb — InAs

T_c^1 , К	T_c^2 , К	Литературные данные T_c , К	
		по DLP-модели [4]	по модели регулярных растворов [7]
773	780	572	773

раствора» (T_c^1) и на основе количественной теории замещений (T_c^2) в сопоставлении с имеющимися в литературе данными. Видно, что «физическая концепция твердого раствора» на основании доступных и надежных входных параметров позволяет получить результаты, согласующиеся с имеющимися литературными сведениями.

Расчет относительной интегральной молярной свободной энергии Гиббса, проведенный в настоящей работе, позволил оценить координаты области несмешиваемости (рис. 2). Кривая расслоения, рассчитанная на основании «физической концепции твердого раствора» является немного асимметричной, смещенной по составу в сторону компонента с меньшим периодом решетки (т.е. твердый раствор, образующийся на основе компонента с большим периодом решетки, стабилен в большом концентрационном интервале).

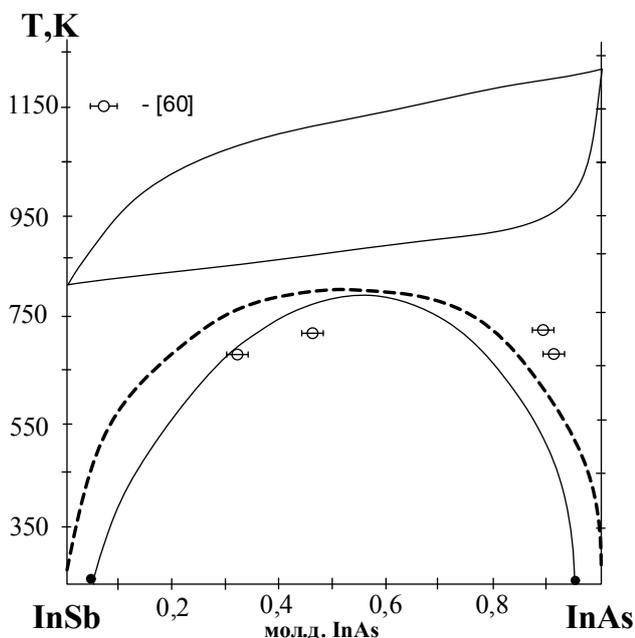


Рис. 2. Область распада в системе InSb — InAs, построенная на основании «физической концепции твердого раствора» (сплошная кривая) и с использованием количественной теории замещения (пунктирная кривая) в сопоставлении с экспериментальными данными [7] (светлые точки) и настоящей работы (темные точки)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов в качестве исходных компонентов использовали индий Ин-000, сурьму Су-000. Мышьяк марки ОСЧ-9-5 предварительно очищали от оксидов сублимацией в вакууме. Сплавление компонентов проводили одготемпературным синтезом в графитизированных кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 100 ч при температуре 703 К.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ДРОН 4-07 с фильтрованным CoK_α -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 $5 \cdot 10^{-4}$ нм.

Исследования проводились также с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-JSM-5910LV, оснащенного системой INCA-Energy-250. Данная система предварительно настраивалась на регистрацию заранее установленных элементов. Полученные данные обрабатывались программой INCA-Energy.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые растворы в системе InAs — InSb исследовались методами рентгенофазового анализа и локального рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что сплавы, содержащие 95 мол. % InAs и более, представляют собой однородные твердые растворы. На рис. 3 и 4 представлены дифрактограмма, карта фаз и карта распределения сурьмы для слитка состава $(\text{InAs})_{0.95}(\text{InSb})_{0.05}$, которые демонстрируют однородность образца.

Сплавы, в большей степени обогащенные антимонидом индия, являются гетерофазными, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 5а) и рентгеноспектрального микроанализа (рис. 5б). На рис. 5б представлена карта фаз неоднородного сплава в системе InAs — InSb, темная область которой отвечает твердому раствору, обогащенному арсенидом индия, состава $(\text{InAs})_{0.93}(\text{InSb})_{0.07}$, светлая область соответствует твердому раствору состава $(\text{InAs})_{0.06}(\text{InSb})_{0.94}$. Диаграмма, представленная на рис. 5б, демонстрирует относительное количественное соотношение присутствующих фаз.

В литературе имеются сообщения о сложности получения в широком концентрационном интервале однородных твердых растворов в системе InAs — InSb. В связи с этим авторами [13] предлагается так называемый бездиффузионный метод, основан-

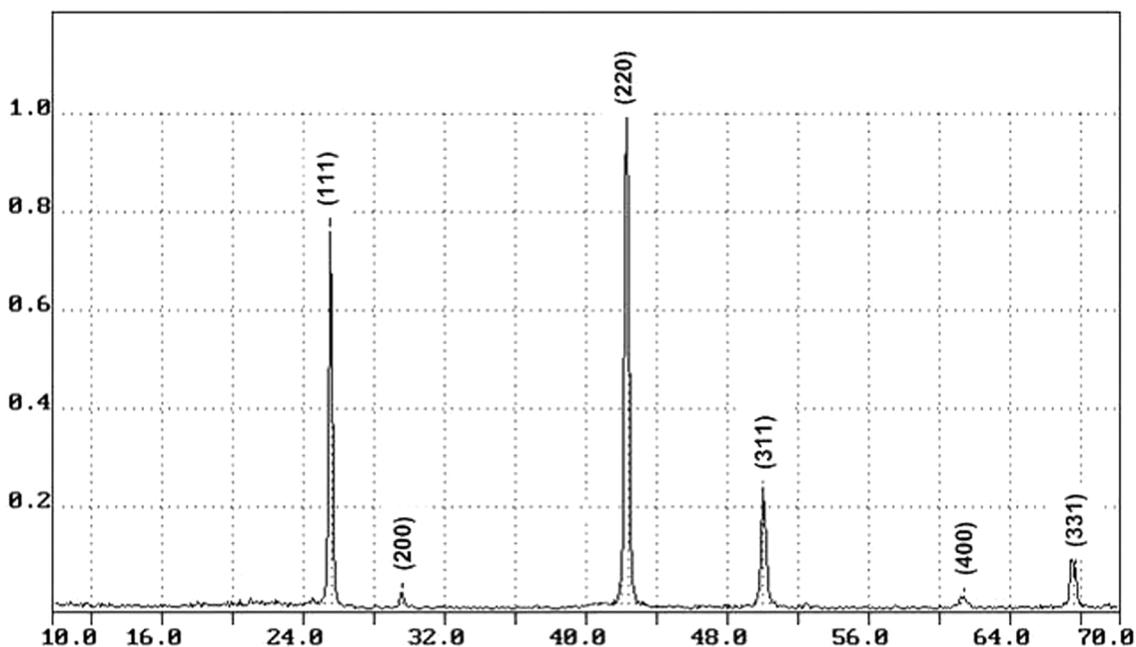


Рис. 3. Дифрактограмма сплава $(\text{InAs})_{0.95}(\text{InSb})_{0.05}$

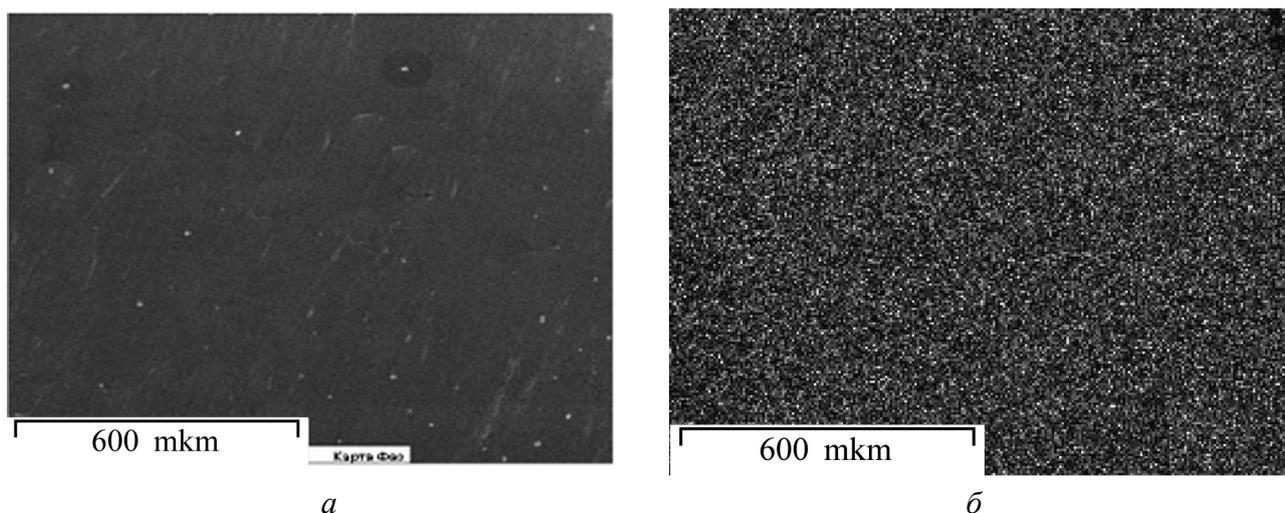


Рис. 4. Карта фаз (а) и карта распределения сурьмы (б) для участка поверхности сплава $(\text{InAs})_{0.95}(\text{InSb})_{0.05}$

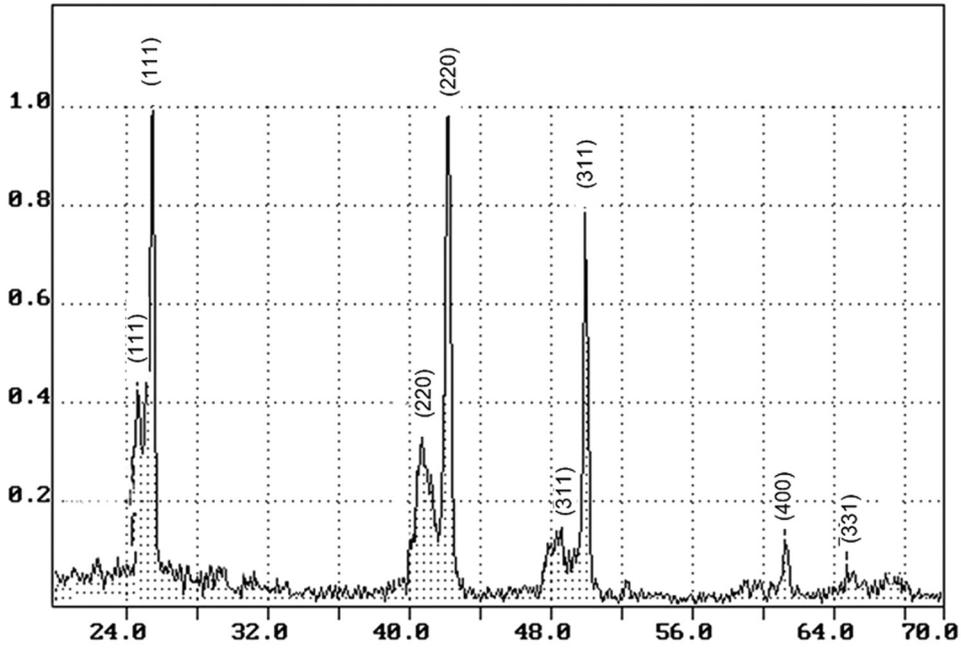
ный на использовании сверхвысоких (до $\sim 10^6$ — 10^8 К/с) скоростей охлаждения сплава. В рамках настоящей работы предпринята попытка получения однородного твердого раствора путем закалки слитка со скоростью 150 град/с, достижение которой возможно без специального технического оснащения. Однако, как видно из представленной на рис. 6 карты фаз участка поверхности сплава закаленного от температуры 800 К, получившийся образец оказался неоднородным.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и локального рентгеноспектрального микроанализа подтверждено, что однородные твердые

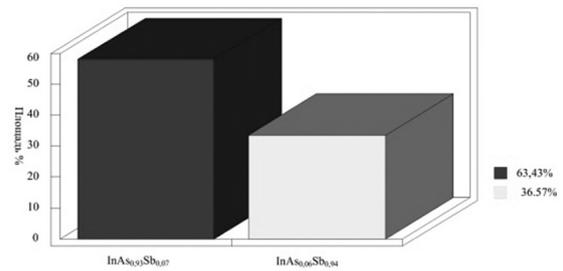
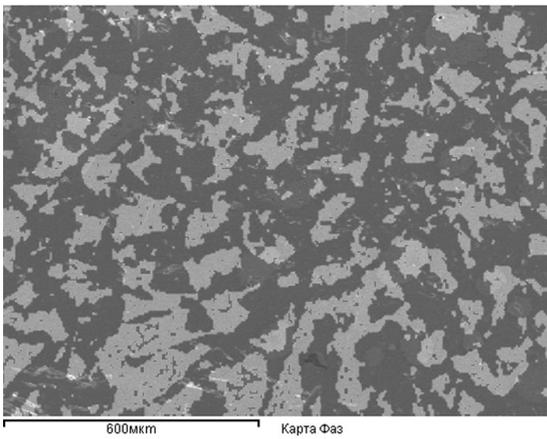
растворы в системе InAs — InSb существуют при 300 К только при содержании арсенида индия более 95 мол. % и менее 6 мол. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин В. Е., Дударев Е. Ф., Бушнев Л. С. Структура и механические свойства твердых растворов замещения. — М.: Металлургия, 1971. 205 с.
2. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений. // Успехи химии. 1994. Т. 65. № 5. С.431.
3. Stringfellow G. B. Calculation of regular solution interaction parameters in semiconductor solid solutions // J. Phys. Chem. 1973. V.34. P. 1749—1750.



a



б

Рис. 5. Дифрактограмма (a) и карта фаз (б) сплава $(\text{InAs})_{0.85}(\text{InSb})_{0.15}$

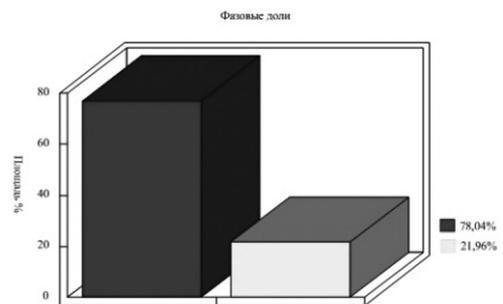
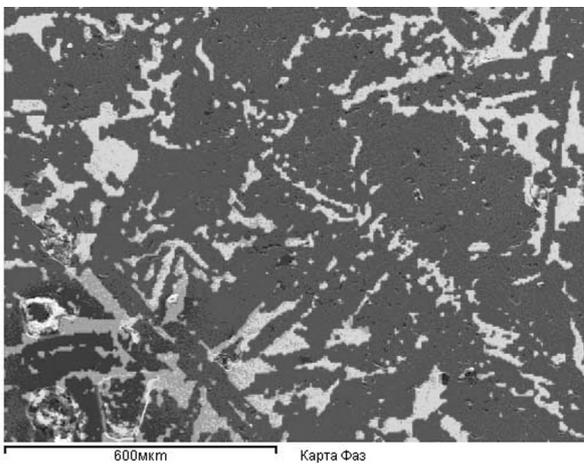


Рис. 6. Карта фаз сплава $(\text{InAs})_{0.85}(\text{InSb})_{0.15}$ закаленного от температуры 860 К

4. *Stringfellow G. B.* Miscibility gaps in quaternary III/V alloys // *J. Cryst. Growth*. 1982. V. 58. P. 194—201.
5. *Stringfellow G. B.* Spinodal decomposition and clustering in III/V alloys // *J. Electronic Materials*. 1982. V.11. №5. P. 903—918.
6. *Onabe K.* Calculation of Miscibility gap in quaternary ingapas with strictly regular solution approximation // *Japan J. Appl. Phys.* 1982. V. 21. P. 323—325
7. *Ishida K.* Miscibility gaps in the GaP-InP, GaP-GaSb, InP-InSb and InAs-InSb systems // *Journal of the Less-Common Metals*. 1989. V.155. P. 193—206.
8. *Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Шумская О. Н.* // Журн. физической химии. 2004. Т.78. № 6. — С. 980—984.
9. *Джексон К. А., Шретер В.* Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов / Пер. с англ. Под ред. Э.П. Домашевской. — Воронеж: Водолей, 2004. 376 с.
10. *Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В.* Полупроводниковая электроника. Справочник. — Киев: Наукова думка, 1975. 704 с.
11. *Андерсон О.* Физическая акустика. Динамика решетки / под ред. У.Мэзона — М.: Мир, 1968. Т.3. 391 с.
12. *Урусов В. С.* Теория изоморфной смесимости — М.: Наука, 1977. 251 с.
13. *Глазов В. М., Поярко К. Б.* Кристаллизация сплавов системы InSb-InAs при сверхвысоких скоростях охлаждения (106—108 К/с) // *Неорганические материалы*. 2000. Т.36. №10. С. 1181—1187.

Семенова Г. В. — профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Т. П. — доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208610

Semenova G. V. — professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova T. P. — assistant professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610