Т-х-у ДИАГРАММА КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ InP — InAs — InSb

Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова

Воронежский государственный университет Поступила в редакцию 6.09.12 г.

Аннотация. На основании экспериментального исследования методом рентгенофазового анализа установлено, что в системе InP — InAs — InSb при комнатной температуре однородными являются лишь твердые растворы с содержанием арсенида индия более 90 мол. %. Методом дифференциальнотермического анализа построены диаграммы ряда политермических сечений и показано, что эвтектический разрыв растворимости замыкается внутри фазовой диаграммы при температуре ~820 К. Представлена *T*-*x*-*y* диаграмма квазитройной системы InP — InAs — InSb.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, термодинамическая устойчивость твердого раствора.

Abstract. Based on the study by X-ray analysis it was determined that at room temperature solid solutions containing more than 90 mol. % InAs are homogeneous. Method of differential thermal analysis was used to build the polythermal sections and it was shown that the eutectic solubility gap is closed inside phase diagram at temperatures ~ to 820. The T-x-y diagram of InP — InAs — InSb system is presented. **Keywords:** phase diagram, thermodynamic stability of solid solution.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе соединений А^ШВ^V широко применяются в полупроводниковой электронике. Однако для ряда квазибинарных и квазитройных систем характерно наличие областей нестабильности твердых растворов. Экспериментально потеря термодинамической стабильности в многокомпонентных твердых растворах проявляется как деградация свойств материалов и устройств, изготовленных на их основе. Информация о координатах областей разрыва растворимости компонентов в твердой фазе является чрезвычайно важной, поскольку несмешиваемость и нестабильность могут оказаться серьезными препятствиями при получени полупроводников с заданными свойствами. 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 и методов исследования.

Целью настоящей работы является построение *T*-*x*-*y* проекции фазовой диаграммы квазитройной системы InP — InAs — InSb на основании данных рентгенофазового и дифференциально-термического анализа.

© Семенова Г. В., Сушкова Т. П., 2012

АНАЛИЗ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ InP — InAs — InSb

Твердые растворы $InP_xAs_ySb_{1-x-y}$ образуются в четырехкомпонентной системе In — P — As — Sb, Т-х-у-г проекция которой может быть представлена в виде концентрационного тетраэдра. Фазовые диаграммы политермических сечений InP — InAs и InAs — InSb исследованы достаточно надежно [1, 2] и представляют системы с непрерывным рядом твердых растворов. Разрез InSb — InP является квазибинарным с диаграммой эвтектического типа, причем эвтектическая точка е является вырожденной и реализуется при температуре 773 К [3]. Так как InP и InAs, также как и InAs и InSb неограниченно смешиваются в твердом состоянии, эвтектический разрыв растворимости замыкается внутри диаграммы квазитройной системы, а кривые, идущие из точек, ограничивающих разрыв растворимости в системе InP — InSb, сливаются и образуют одну непрерывную кривую. Эвтектическая кривая, идущая из точки двойной эвтектики в системе InP — InSb в точку тройной эвтектики (т. Е), также должна прерываться внутри диаграммы. Однако следует отметить, что эвтектика в квазибинарной системе InP — InSb вырождена, поэтому температуры точек двойной и тройной эвтектик могут быть близки между собой. Практически вырожден и участок поверхности ликвидуса, примыкающий к стороне InAs — InSb концентрационного треугольника. Тем не менее, при

анализе диаграмм политермических сечений необходимо учитывать наличие объема трехфазного превращения (эвтектической кристаллизации) L $\leftrightarrow \ln P_x As_{1-x} + \ln As_y Sb_{1-y}$, поскольку на термограммах эффекты, связанные с такого рода процессами, могут нечетко проявляться.

При анализе субсолидусной области фазовой диаграммы следует учитывать, что 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. В работе [4] на основании термодинамического расчета температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса показано, что при содержании арсенида индия в сплаве более 60 мол. % твердый раствор является термодинамически стабильным вплоть до комнатной температуры. При уменьшении концентрации InAs гомогенный твердый раствор становится неустойчивым и существует лишь в узкой области составов вблизи сторон InP — InAs и InAs-InSb концентрационного треугольника.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методами дифференциально-термического анализа и рентгенофазового анализа были исследованы образцы, составы которых отвечают политермическим сечениям (InAs_{0,5}P_{0,5}) — (InAs_{0,1}Sb_{0,9}) и (InAs_{0,9}P_{0,1})—(InSb). Для получения 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. Сплавление компонентов проводили однотемпературным методом 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 CuK_{α} излучением, имеющим длину волны $\lambda = 0.154059$ 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.

Исследования методом дифференциальнотермического анализа проводили на прибореизмерителе OBEH TPM-202, подключенном через преобразователь АСЗ-М к СОМ-порту компьютера. Для обработки данных и построения графиков зависимости $\Delta T = f(T)$ использовалась программа ТРМ101-ТРМ2хх-Конфигуратор. К приборуизмерителю подключалась комбинированная хромель-алюмелевая термопара. Комбинированная термопара представляет собой две включенные навстречу простые хромель-алюмелевые термопары, одинаковые по всем характеристикам, поэтому даже незначительная разница температур приводит к появлению разности потенциалов, которая в дальнейшем вычисляется программным путем. Одна термопара измеряет температуру исследуемого образца, другая — эталона, в качестве которого был выбран оксид алюминия, не претерпевающий фазовых превращений в изучаемом нами интервале температур. Нагрев эталона и образца ведется в одинаковых условиях. Для термографирования использовали сосуды Степанова, изготовленные из особо чистого кварца. Исследуемое вещество измельчали и загружали в сосуды с максимальным заполнением объема, после чего их вакуумировали до остаточного давления 5 · 10⁻⁴ гПа.

Градуировка хромель-алюмелевых термопар была проведена по реперным точкам — температурам фазовых переходов химически чистых веществ: свинца (600 K), сурьмы (903,5 K), хлорида натрия (1074 K). Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ± 5 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ сплавов политермического разреза($InAs_{0,5}P_{0,5}$)—($InAs_{0,1}Sb_{0,9}$) позволил установить, что они представляют собой гетерофазную смесь твердых растворов $InAs_xSb_{1-x}$ и $InAs_xP_{1-x}$ (рис. 1). Таким образом, разрез должен проходить через область несмешиваемости, может затрагивать и трехфазный объем.

На термограммах сплавов с содержанием InAs_{0,5}P_{0,5} менее 95 мол. % фиксируются два эндотермических эффекта, причем один из них носит сложный характер и представляет собой совокупность двух эффектов (при 800 и 820 К), наложенных друг на друга. Эффекты хорошо воспроизводятся на кривых охлаждения, однако, сплавы исследуемой системы склонны к переохлаждению, поэтому пользовались, в основном, кривыми нагревания. На термограмме сплава с содержанием InAs_{0,5}P_{0,5} 95 мол. % низкотемпературный эффект отсутствует, а наблюдаются два отдельных эффекта при 693 и 900 К. На рис. 2 представлена T-x диаграмма политермического сечения (InAs_{0,5}P_{0,5}) — (InAs_{0,1}Sb_{0,9}), из которой видно, что двухфазная область в твердом состоянии занимает большую часть пространства. Сплав, содержащий 95 мол. % InAs_{0,5}P_{0,5}, находится, видимо, на границе: при комнатной температуре, судя по рентгеновским данным, он двухфазный, но при более высокой температуре термический эффект, указывающий на пересечение разрезом купола распада, отсутствует.

Второй исследованный нами разрез — (InAs_{0,9}P_{0,1}) — (InSb) подтверждает, что область трехфазного превращения занимает значительную часть концентрационного треугольника (рис. 3, 4).



Рис. 2. Фазовая диаграмма политермического разреза $(InAs_{0.5}P_{0.5}) - (InAs_{0.1}Sb_{0.9})$



Рис. 1. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза (InAs_{0.5}P_{0.5}) — (InAs_{0.1}Sb_{0.9})

ВЕСТНИК ВГУ, СЕРИЯ: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ФАРМАЦИЯ, 2012, № 2

Эффект при ~ 820 К регистрируется у сплавов, содержащих 50 мол. % InAs_{0,9}P_{0,1}. Таким образом, экспериментально определенная область распада при высоких температурах несколько шире теоретически предсказанной в [4].

На основании имеющихся данных построена схема трехмерной фазовой диаграммы квазитройной системы InAs — InSb — InP. При построении использованы литературные сведения о строении фазовых диаграмм квазибинарных систем InAs — InSb, InAs — InP, InSb — InP [1—3], экспериментальные данные для разрезов (InAs_{0,9}P_{0,1})—(InSb) и (InAs_{0,5}P_{0,5})—(InAs_{0,1}Sb_{0,9}), полученные методом ДТА в настоящей работе, экспериментальные данные о координатах области распада при ком-



Рис. 4. Фазовая диаграмма политермического разреза $(InAs_{0.9}P_{0.1})$ — (InSb)







Рис. 5. Схема фазовой диаграмы квазитройной системы InAs — InSb — InP

Семенова Галина Владимировна — д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Татьяна Павловна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru натной температуре, полученные методом РФА и данные теоретического расчета купола распада и ликвидуса для данной системы [4]. Результат представлен на рис. 5. По полученным данным эвтектический разрыв растворимости замыкается внутри фазовой диаграммы при температуре ~820 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боднарь И. В.* Диаграмма состояния системы InAs — InP / И. В. Боднарь, Э. Е. Матяс // Ж. неорган. химии. — 1977. — Т. 22, № 3. — С. 796—799.

2. Stringfellow G. B. Liquid phase epitaxial growth of $InAs_xSb_{1-x}$ / G. B. Stringfellow, P. E. Greene // J. Electrochem. Soc. — 1971. — V. 118, No. – P. 805—811.

3. *Семенова Г. В.* Фазовая диаграмма тройной системы In-Sb-Р // Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, О. Н. Шумская // Ж. неорган. химии. — 2005. — Т. 50, № 4. — С. 710—713.

4. Фазовые равновесия в квазитройной системе InP — InAs — InSb / Г. В. Семенова [и др.] // Ж. неорган. химии. — 2009. — Т. 54, № 3. — С. 521—525.

Semenova Galina V. — grand PhD (chemical sciences),professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova Tatyana P. — PhD (chemical sciences), associate professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru