

Физико-химические аспекты формирования многокомпонентных твердых растворов в неоднородном тепловом поле

А.В. Благин¹, М.Л. Лунина², В.В. Нефедов³, И.Г. Попова¹

¹Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

³Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск

Аннотация: В работе обсуждаются теоретические аспекты кристаллизации многокомпонентных твердых растворов. Рассмотрены антимонидные гетеросистемы, в которых присутствует висмут – компонент, в значительной степени определяющий фотоэлектрические свойства исследованных материалов. Рассмотрены особенности установления равновесия жидкой и твердой фаз в процессе кристаллизации указанных систем. Установлены закономерности термодинамического поведения гетеросистем в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии. Приводятся результаты экспериментальных исследований по выращиванию твердых растворов многокомпонентных висмутидов на подложках *InSb*.

Ключевые слова: твердые растворы, мигрирующая жидкая фаза, антимонид-арсенид индия, висмутид галлия, бинарная пара, перекристаллизация, квазикристаллическая структура.

Введение

Многокомпонентные материалы, полученные на базе пар A^3B^5 , более трех десятилетий успешно применяются в качестве фоточувствительных элементов оптоэлектронных устройств. Системы, выращиваемые на подложках узкозонных соединений, служат базой фоторегистрирующих элементов средней ИК-области спектра (6,5 мкм и более). В их числе – гетеросистемы *In-As-Sb-Bi* и *Ga-In-As-Sb-Bi*.

Висмут является пассивным компонентом мигрирующей жидкой фазы – коэффициент его сегрегации ($K_{Bi} = X_{Bi}^S/X_{Bi}^L$, где X_{Bi}^S – его содержание в кристаллизуемой твердой фазе, X_{Bi}^L – содержание в расплаве), как правило, не превышает 0,1 [1]. Однако он входит в состав твердого раствора на уровне легирующей добавки, ответственной за формирование экситонных состояний в спектре материала. В работе [2] показана возможность излучательной рекомбинации, обусловленной этими состояниями.

Жидкая фаза, обогащенная висмутом, обнаруживает эффект “молекулярного сита” [1], при этом она обладает квазикристаллической структурой, а растущий твердый раствор – повышенной стехиометричностью.

Технологически твердые растворы $InAsSbBi$ и $GaInAsSbBi$ можно получить, осуществляя перекристаллизацию антимонида-арсенида индия ($InAsSb$) жидкими зонами, содержащими Bi , и затем, Ga и Bi .

Прогнозирование характеристик и уравнения жидкой и твердой фаз исследуемых гетеросистем

Нами использовались интерполяционные выражения для вычисления постоянных решеток, энергий фундаментальных переходов и параметров твердых растворов замещения из источников [3,4]. Фазовые равновесия описаны в рамках модели регулярных растворов. Компонентами системы типа $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$ в этом приближении выступают 6 пар ($A-C$, $A-D$, $A-E$, $B-C$, $B-D$ и $B-E$).

Соответствующие уравнения, связывающие концентрации компонентов жидкой и твердой фаз, записываются в виде:

$$\Delta S_{ij}^{nl} (T_{ij}^{nl} - T) + RT \ln \frac{4 x_i^l x_j^l \gamma_i^l \gamma_j^l}{\gamma_i^{sl} \gamma_j^{sl}} = RT \ln a_{ij}^s, \quad (1)$$

здесь x_i^l – содержание i -й пары в расплаве, γ_i^l - ее параметр активности [4]. Очевидно, всего можно составить 6 уравнений типа (1), однако независимыми являются лишь 4 из них, что показано в [5]. Требование нормировки по стехиометрии приводит к условию

$$\sum_{i=1}^5 x_i^l = 1. \quad (2)$$

Полученная система уравнений (1) и (2) решается с использованием численных методов, что в настоящей работе проведено для систем

$Ga_xIn_{1-x}Bi_yAs_zSb_{1-y-z}$ ($T = 643...763$ К) и $InBi_yAs_zSb_{1-y-z}$ ($T = 660...773$ К). Для расчетов необходимо знание параметров замещения пар $A-B$, значения которых были взяты из [3-5].

Пара $Ga-Bi$ как отдельное соединение, в природе не встречается. Параметры этого бинарного компонента оценивались с использованием метода интерполяции в предположении, что этот материал, как и другие бинарные компоненты, должен иметь кристаллическую решетку типа цинковой обманки (ZnS). Поскольку приращения энтропии для бинарных соединений $A3B5$ близки по значению, $\Delta S^{пл}_{Bi}$ было оценено согласно [3] и составило 3,85 Дж/моль. Указанным методом интерполяции получено значение $T^{пл}_{GaBi} = 682$ К (минимизация функционала [3])

$$F = \sum_{i=1}^n \left[(T_i^{эк} - T_j)^2 / \sigma_i \right] \quad (3)$$

Аналогично получены значения постоянной решетки висмутита галлия (0,634 нм) и решеточных несоответствий. В таблице 1 приведены термодинамические характеристики компонентов исследуемых гетеросистем.

Таблица 1
 Термодинамические характеристики компонентов исследуемых гетеросистем

Бинарная пара	$T^{пл}$, К	$\Delta S^{пл}$, Дж/моль·К	α^l , Дж/моль
$Ga-Bi$	682	3,85 [6]	5304 – 3,6 Т [6]
$Ga-As$	1510	3,96	1228 – 3,2 Т [6]
$Ga-Sb$	985	3,76	815 – 1,2 Т [6]
$In-Bi$	383 [7]	2,14 [7]	494 – 1,4 Т [7]
$In-As$	1215	3,46	113 – 1,82 Т [8]
$In-Sb$	798	3,40	278,5 – 1,58 Т [8]

Гетеросистема	α^s , Дж/моль	Бинарная пара	α^l , Дж/моль
$Ga-In-Bi$	121	$Ga-In$	253 [7]
$Ga-In-As$	714 [7]	$As-Bi$	397 [7]

<i>Ga-In-Sb</i>	452 [3]	<i>Sb-Bi</i>	153,5 [6]
<i>Ga-Bi-As</i>	476	<i>As-Sb</i>	178,5 [3]
<i>Ga-Bi-Sb</i>	524		
<i>Ga-As-Sb</i>	4480 [3]		
<i>In-Bi-As</i>	2645 [7]		
<i>In-Bi-Sb</i>	723 [7]		
<i>In-As-Sb</i>	270 + 0,26 T [3]		

Обсуждение результатов расчетов и сравнение с экспериментом

Перед технологическим процессом выращивания исследуемых твердых растворов осуществлен анализ поверхности ликвидуса гетеросистемы *InAsSbBi/InSb* согласно методике [3]. Микрорентгеноспектральный анализ химического состава выращенных эпитаксиальных слоев осуществлен на сканирующем электронном микроскопе *FEI Company QUANTA-200* с приставкой *EDAX*. Использовались линии K_{α} – для индия, галлия, мышьяка и сурьмы и линий L_{α} – для висмута. Расчет и эксперимент сравниваются на рис. 1. Представлены результаты настоящей работы, а также данные [6] для антимонида-висмутида индия при $T = 733$ К. Необходимо отметить, что многокомпонентные твердые растворы, изопериодные матричным соединениям *A3B5*, могут быть получены в ограниченной области составов, поскольку существует обширный диапазон несмешиваемости [3,4]. В этой области формируются материалы с высокими значениями концентрации и подвижности заряда [7], при этом возможно формирование встроенных каналов с иным составом – мезоструктуры [8] с проявлением низкоразмерных эффектов в процессах переноса заряда [9].

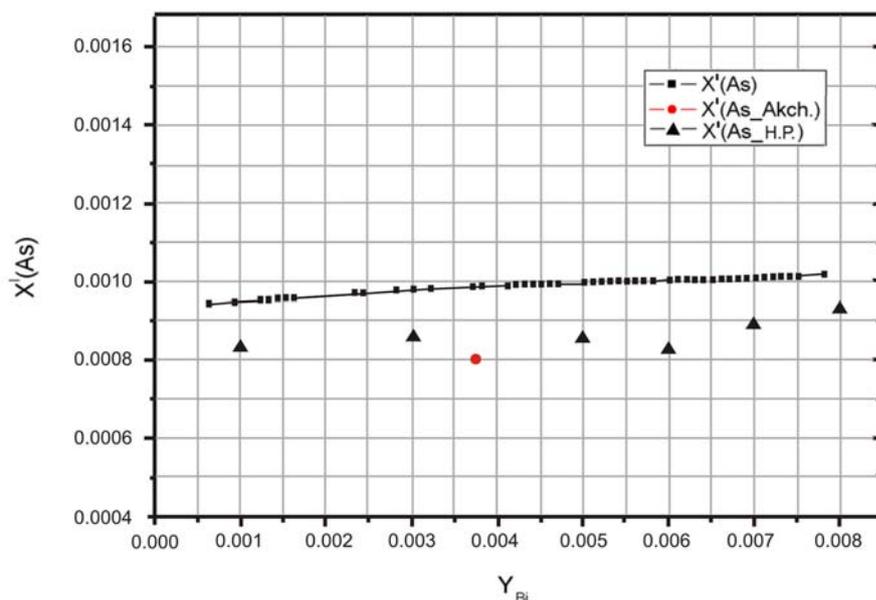


Рис. 1. – Состав твердого раствора $InBi_yAs_zSb_{1-y-z}/InSb$, $T = 733$ К, $\Delta T = 9$ К. (● – эксперимент [7] ■ и ▲ – данные авторов настоящей работы)

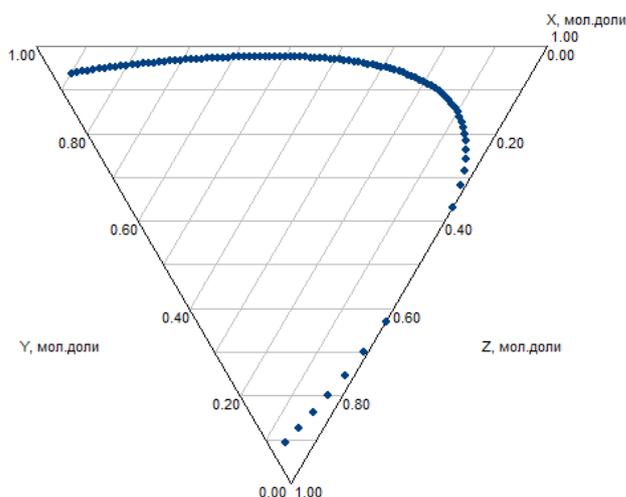


Рис.2. – Сечение поверхности спинодали твердого раствора $In-As-Sb-Bi$, $T = 713$ К.

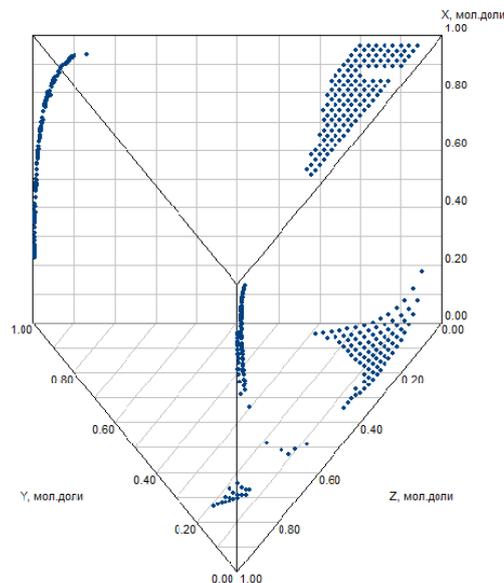


Рис. 3. – Бинодальные поверхности твердого раствора $In-As-Sb-Bi$, $T = 773$ К.

Нами рассчитаны спинодальные поверхности исследуемых систем ($In-As-Sb-Bi$ и $Ga-In-As-Sb-Bi$ для температур 654...783 К). Результаты

приведены на рис. 2. Видно, что с уменьшением температуры область устойчивости существенно сужается, что соответствует теории [4]. Положение бинадальных поверхностей приведено на рис. 3.

Имеет место также ограничение по плавкости – в диапазоне температур выше $T^{пл}$ самого легкоплавкого компонента системы имеется область составов твердой фазы, для которых не существует решения. Границы области – пересечения поверхностей солидуса экстремумами линии стехиометрии жидкой фазы. С уменьшением температуры эта область сокращается. При указанной $T^{пл}$ она стягивается в точку [2].

В ходе проведенных исследований установлено, что устойчивое существование твердых растворов с Bi в антимонидных системах возможно при $X_{Bi}^s \leq 0,045$ ат. дол. Такие материалы могут успешно использоваться в приборах тепловидения и фотодетекторах окна 8...11 мкм [10].

Выводы

1. В работе впервые получены значения термодинамических характеристик антимонидных систем с висмутом (энтропия плавления, параметры взаимодействия бинарных компонентов)
 2. Определены пороговые значения избыточного потенциала смешения: для пары *GaBi-InBi* – 1205 Дж/моль, *GaBi-GaSb* – 164 Дж/моль.
 3. Проанализированы этапы кристаллизации твердых растворов в гетеросистемах *Ga-In-As-Sb-Bi* и ее четырехкомпонентных подсистемах. Решены уравнения фазовых равновесий для них при $T = 643...773$ К.
 4. Построены изотермы бинадали и спинодали в диапазоне температур 654...783 К. Установлены области устойчивого существования антимонидных систем с висмутом.
 5. Методом градиентной жидкофазной эпитаксии исследуемые твердые растворы получены экспериментально. Сравнение данных показало удовлетворительное согласие теоретических и опытных результатов.
-

Литература

1. Дейбук В.Г., Виклюк Я.И., Раренко И.М. Расчет зонной структуры твердого раствора InSbBi // ФТП, 1999. Т. 33. Вып. 3. С. 289-292.
 2. Агекян В.Ф., Васильев Н.Н., Серов А.Ю., Степанов Ю.А., Тазаев У.В., Философов Н.Г., Karczowski G. Излучательная рекомбинация в структурах с квантовыми ямами $\text{Zn}_{1-x}\text{MnxTe}/\text{Zn}_{0.59}\text{Mg}_{0.41}\text{Te}$ – экситонная и внутрицентровая люминесценция // ФТП, 2006. Т. 40. Вып. 1. С. 70-74.
 3. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. // М.: Металлургия, 1991. 176 с.
 4. Васильев В.И., Гагис Г.С., Лёвин Р.В., Дерягин А.Г., Кучинский В.И., Пушный Б.В. Исследование свойств слоев узкозонных (0.3–0.48 eV) твердых растворов A_3B_5 , полученных методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений // Письма в ЖТФ, 2012. Т. 38. Вып. 9. С. 23-30.
 5. Середин П.В., Глотов А.В., Домашевская Э.П., Арсентьев И. Н. Структура МОС-гидридных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ // Конденсированные среды и межфазные границы, 2012. Т. 14. С. 84-89.
 6. Акчурин Р.Х., Сахарова Т.В., Жегалин В.А. Исследование условий формирования гетероструктур $\text{InAs}_{1-x}\text{ySbxBi}_y/\text{InSb}$ методом ЖФЭ // Неорганические материалы, 1995. Т. 31. № 11. С. 1434-1436.
 7. Благин А.В., Благина Л.В., Кодин В.В., Нефедова Н.А., Попова И.Г. Физические свойства многокомпонентных узкозонных твердых растворов с мезоструктурой. // Инженерный вестник Дона, 2018, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4830.
 8. Благин А.В., Благина Л.В., Попова И.Г., Подольцев В.В. Оптические и электрические параметры гетероструктур в физике
-

полупроводниковых материалов: моделирование и эксперимент. // Инженерный вестник Дона, 2018, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/arhive/n4y2018/5354.

9. Плысов В.В., Meshi B. C., Nguyen V. Ch., Popova I. G. Modulation of the Band Structure and Transport Properties of the 8-ZGNR/h-BN(0001) Heterostructure with Electric Field // International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2015), devoted to 100-year Anniversary of the Southern Federal University, Azov, Russia, May 19-22, 2015 : Abstracts & Schedule. Rostov-on-Don, 2015. pp. 111-112.

10. Rogalski A. InAs_{1-x}Sb_x Infrared Detectors // Quantum Electronics, 1999. V.13. pp.191-231.

References

1. Dejbuk V.G., Viklyuk YA.I., Rarenko I.M. FTP, 1999. T. 33. Vol. 3. pp. 289-292.

2. Agekyan V.F., Vasil'ev N.N., Serov A.YU., Stepanov YU.A., Tazaev U.V., Filosofov N.G., Karczewski G. FTP, 2006. Vol. 40. Vyp. 1. pp. 70-74.

3. Kyznecov V.V., Mockvin P.P., Sopokin V.S. M.: Metallurgiya [Metallurgy]. 1991. 176 p.

4. Vasil'ev V.I., Gagis G.S., Lyovin R.V., Deryagin A.G., Kuchinskij V.I., Pushnyj B.V. Pis'ma v ZHETF, 2012. Vol. 38. Vyp. 9. pp. 23-30.

5. Seredin P.V., Glotov A.V., Domashevskaya E.P., Arsent'ev I. N. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy [Condensed media and interfaces]. 2012. Vol. 14. pp. 84-89.

6. Akchypin R.H., Сахарова Т.В., ZHegalin B.A. Neorganicheskie materialy [Inorganic materials]. 1995. Vol. 31. № 11. pp. 1434-1436.



7. Blagin A.V., Blagina L.V., Kodin V.V., Nefedova N.A., Popova I.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4830.
8. Blagin A.V., Blagina L.V., Popova I.G., Podol'cev V.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/arhive/n4y2018/5354.
9. Ilyasov V.V., Meshi B. C., Nguyen V. Ch., Popova I. G. International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2015), devoted to 100-year Anniversary of the Southern Federal University, Azov, Russia, May 19-22, 2015: Abstracts & Schedule. Rostov-on-Don, 2015. pp. 111-112.
10. Rogalski A. Quantum Electronics [Quantum Electronics]. 1999. Vol. 13. pp. 191-231.