

УДК 621.315.592

М.М. Ваків, С.І. Круковський, Р.С. Круковський
Науково-виробниче підприємство “Карат”

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ Bi-InSb

© Ваків М.М., Круковський С.І., Круковський Р.С., 2011

M.M. Vakiv, S.I. Krukovsky, R.S. Krukovsky

INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIUM IN Bi-InSb SYSTEM

© Vakiv M.M., Krukovsky S.I., Krukovsky R.S., 2011

Експериментально, методом термо-гравітаційного аналізу, досліджено лінію ліквідуса в системі Bi-InSb в інтервалі температур 450–300 °С. Експериментальні дані по розчинності стібіуму у вісмутових розчинах-розплавах добре узгоджуються із розрахунковими, визначеними згідно з методом, який базується на строгій термодинамічній моделі конденсованого стану.

Ключові слова: лінія ліквідуса в системі Bi-InSb, термодинамічна модель конденсованого стану

Experimentally, using thermal-gravity analysis, liquidus line in Bi-InSb system has been researched at 450–300 °C temperature range. Experimental data on the solubility of Sb in bismuth melts are relevant with estimates, obtained according to the method, based on accurate thermodynamic model of condensed state.

Key words: liquid-phase epitaxy, heavily doped layers, epitaxial structures, the high substrate, resistivity.

На основі антимоніду індію та його твердих розчинів можуть бути створені як джерела, так і приймачі випромінювання на середній інфрачервоний діапазон спектра [1]. Для забезпечення високої чутливості приймачів на основі InSb необхідно збільшувати його питомий опір. Цього можна досягнути достатньо простим способом компенсації донорних фонових домішок спеціально введеними у шар акцепторними домішками. Виготовлені на основі компенсованих матеріалів фотоприймачі хоча й характеризуються дещо вищою чутливістю, проте, мають надзвичайно низьку чутливість в присутності магнітного поля [2]. Збільшення питомого опору активних шарів можна досягнути іншим способом – завдяки зменшенню в них концентрації неконтрольованих домішок, які характеризуються низькою енергією іонізації. Залежно від методу отримання шарів антимоніду індію для досягнення цієї задачі застосовуються різні способи. У рідиннофазній епітаксії для формування шарів антимоніду індію з концентрацією, нижчою від $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ та рухливістю в околі $10^6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ застосовуються довготривалі відпали, оснастка із твердих малопоруватих матеріалів, високочисті розчинники тощо. Доволі простим та перспективним способом нарощування некомпенсованих чистих шарів InSb та його твердих розчинів є застосуванням розчинників, в яких розчинність основних фонових домішок є низькою. До таких розчинників належить, наприклад, вісмут.

Інтерес до дослідження процесів кристалізації шарів InSb із вісмутових розплавів, зумовлений декількома факторами. Як відомо, розчинність кремнію, однієї із основних фонових домішок, у вісмутових розплавах майже на два порядки нижча, ніж в індію [3], а отже, кристалізовані епітаксійні шари InSb містять значно менше фонового кремнію. Крім того, у разі нарощування шарів InSb із вісмутових розплавів в останніх забезпечуються близькі до стехіометричного співвідношення елементів п'ятої та третьої груп. За таких умов сумарна концентрація власних точкових дефектів (вакансій

індію та стібіуму) на декілька порядків менша, ніж під час вирощування з індієвих розплавів. Все це в сукупності дозволяє отримувати структурно досконаліші епітаксійні шари. Описані вище переваги застосування вісмуткових розплавів потребують знання фазових рівноваг у квазібінарній системі Bi-InSb. Проте, перевірених експериментальних та розрахункових даних по кривих ліквідуса в цій системі немає.

Метою роботи було експериментальне дослідження фазових рівноваг в системі Bi-InSb та зіставлення цих даних із розрахунковими.

Досліджували в інтервалі температур 450–300 °С, що є найтипівішим для кристалізації приладних епітаксійних структур на основі InSb.

Розчинність InSb у вісмуткових розчинах-розплавах визначали згідно з методикою диференційного термо-гравітаційного аналізу. З метою уточнення впливу методичних факторів на результати досліджень в експериментах були використані підкладки InSb різних орієнтацій – (111) та (100). Підкладки розміщувались під розплавом. Час їх витримки в контакті з розчинами-розплавами становив не менше двох годин. Для досліджень використовувалась графітова слайдерна касета. Конструкція касети забезпечувала повне видалення розплаву з поверхні підкладки. Підкладки і компоненти розплаву (Bi-99,9999, In-99,9999) зважувались на аналітичній вазі ВЛР-200. Температура підтримувалась з точністю $\pm 0,5$ °С. У всіх експериментах величина розчинності змінювалась в межах похибки експерименту (1,5–2,0 %).

Високоточний розрахунок фазових рівноваг рідина–тверде тіло є необхідною умовою успішного використання методу рідинофазної епітаксії для вирощування сполук бінарних та багатокомпонентних твердих розчинів в системах A_3B_5 .

Переважно для аналізу фазових рівноваг розчин-тверде тіло використовували моделі регулярних, субрегулярних та асоційованих розчинів [4–5]. Методи розрахунку, що ґрунтуються на цих моделях, є неточними, особливо в діапазоні концентрацій, за яких спостерігається незмішуваність багатокомпонентних розплавів. Для розрахунку фазових рівноваг у трикомпонентній квазібінарній системі Bi-InSb ми застосували принципово новий метод розрахунку, в якому всі параметри, що використовуються, мають конкретну фізичну суть і можуть бути знайдені із табличних даних про стандартні термодинамічні функції окремих сполук. Вперше цей метод був запропонований в роботі [6]. Згідно з цим методом залежність середньої молярної вільної енергії Гібса розчину (G) від складу наведена у вигляді віріального ряду:

$$G/RT = \sum_i^n \sum_{+j}^n x_{ij} x_i x_j + \sum_{i \geq j}^n \sum_{j \geq k}^n \sum_{k}^n I_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_i^n x_i \ln x_i, \quad (1)$$

де x_i – кількість молів i -го компонента; λ_{ij} і λ_{ijk} – другий і третій віріальні компоненти в розкладі G/RT по x_i ; R – газова стала; T – температура (K).

Останній член у рівнянні (1) характеризує вклад ентропії ідеального зміщення в вільну енергію Гібса.

З рівняння (1) випливає, що в запропонованому методі вільна енергія визначається сумою всіх парних і трійних (додаткових до парних) взаємодій в розплаві, причому енергія цих взаємодій не залежить від стану розплаву. Використовуючи рівняння (1), легко отримати вираз для хімічного потенціалу довільного компонента системи (μ_i). Такий вираз містить весь набір λ_{ij} і λ_{ijk} і не підходить для безпосередніх розрахунків, внаслідок відсутності у цих коефіцієнтів певної фізичної суті.

Використовуючи умови нормування (в шкалі мольних часток) і умови хімічної рівноваги, перейдемо від набору віріальних коефіцієнтів (λ_{ij} і λ_{ijk}) до набору стандартних хімічних потенціалів компонент – μ_i^0 (μ_{In}^0 , μ_{Sb}^0 ...), зв'язків – μ_{ij}^0 (μ_{GaSb}^0 , μ_{InSb}^0 ...) і псевдозв'язків – μ_{ijk}^0 (μ_{BiInSb}^0 , μ_{Ga2Sb}^0).

Вираз для хімічного потенціалу i -го компонента має вигляд:

$$\begin{aligned} \mu_i = & \mu_i^0 - RT \ln x_i + \sum_{j \neq i}^n x_j^2 x_{ij} + \sum_{j \geq k}^n \sum_{k}^n x_i x_j x_k (a_{ij} - a_{ik} - a_{kj}) + (2x_i - 0,5) \sum_{j \neq i}^n b_{ij} x_j^2 + \\ & + \sum_{j \geq k}^n \sum_{k}^n x_j x_k [(x_j - x_k) b_{kj} + x_i (b_{ij} + b_{jk}) + (1 - 2x_i) y_{ijk}] \end{aligned} \quad (2)$$

де

$$\alpha_{ij} = 2(\mu_{ij}^{0-} - \mu_i^{0-} - \mu_j^{0-} + RT \ln 4);$$

$$\beta_{ij} = 9/2 (\mu_{iij}^{0-} - \mu_{ijj}^{0-} + \mu_j^{0-} - \mu_i^{0-});$$

$$\psi_{ijk} = 9 \{ \mu_{ijk}^{0-} - 2/3 (\mu_{ij}^{0-} + \mu_{ik}^{0-} + \mu_{jk}^{0-}) + 1/3 (\mu_i^{0-} + \mu_j^{0-} + \mu_k^{0-}) + RT \ln (16/27) \}.$$

Всі параметри рівняння (2) мають конкретну фізичну суть. Так, наприклад, параметр α_{ij} – це подвоєна зміна вільної енергії Гібса реакції утворення одного моля чистого з'єднання (ij) із одного моля чистих компонентів (i) та (j), без врахування вкладу ентропії ідеального зміщення, параметр $2/9 \beta_{ij}$ – це різниця в зміні вільної енергії Гібса при утворенні одного моля псевдоз'єднань (iij) і (ijj) із чистих компонентів (i) та (j) і т.д. Параметри типу α_{ij} являють собою лінійну комбінацію стандартних хімічних потенціалів $-\mu_i^0, \mu_j^0, \mu_{ij}^0$, які легко визначаються із табличних термодинамічних даних по стандартних ентальпіях і ентропіях (H_{298}^0, S_{298}^0), ентропіям плавлення (ΔS_p) і теплоємностях за сталого тиску (C_p^S і C_p^L) для твердого і рідкого станів [7].

Експериментальна залежність розчинності стібіуму в розчинах-розплавах вісмуту при різних температурах показана на рис. 1 (крива 1-точки).

Кожна точка, що наведена на рисунку, є усередненим значенням декількох експериментальних даних. У температурному діапазоні 300–450 °С, який використовується для нарощування приладних епітаксійних структур на основі шарів InSb, розчинність стібіуму у чистому вісмуті є меншою в 2,2–2,5 разів, ніж у чистому індії (рис. 1 крива 2). Це дає можливість з більшою відтворюваністю по товщині кристалізувати тонкі шари InSb.

Як видно із рис. 1, розрахункові результати (суцільна крива 1) добре описують експериментальні дані (точки).

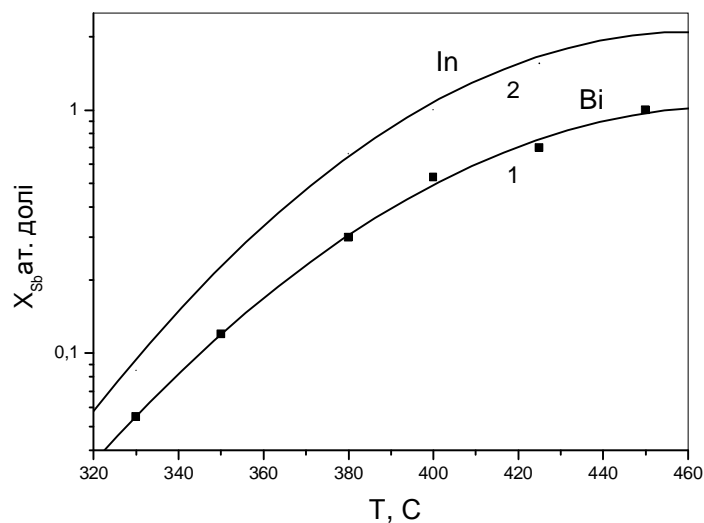


Рис. 1. Криві розчинності стібіуму в системі Bi-InSb та In-InSb:

1 – розчинність стібіуму в системі Bi-InSb (експериментальні дані – точки, розрахункові дані – суцільна крива); 2 – розчинність стібіуму в системі In-InSb (дані [7])

Для уточнення отриманих даних по розчинності стібіуму у вісмуті розчинах-розплавах були проведені пробні процеси по кристалізації епітаксійних шарів InSb в температурному діапазоні 400–350 °С. Перед початком нарощування, для видалення порушеного шару, та забезпечення хорошої змочуваності, підкладка InSb підрозчинялась у вісмуті розплаві ненасиченому по стібіуму. Шари кристалізувались за швидкості зниження температури 0,5 °С/хв. Товщина шарів становила 20–30 мкм. Величина переохолодження ΔT розчину-розплаву перед контактом із підкладкою в декількох різних експериментах становила 0, 5 та 10 °С. На поверхні епітаксійних шарів, вирощених при $\Delta T = 0$ °С, спостерігалось значна кількість дефектів у вигляді ліній ковзання та ямок із мікрочленими вісмуту. Така поверхня є характерною для шарів, які

кристалізуються із розплавів, близьких до стану насичення. Найкращу морфологію поверхні було отримано при величині переохолодження $\Delta T = 5^\circ\text{C}$. Дослідження епітаксійних шарів InSb оптичною мікроскопією показало, що їх поверхня є у вигляді терас невеликої висоти. Усереднене значення відстані між впадинами та вершинами терас, виміряне на довжині 3,8 мм з використанням профілографа, становило не більше ніж 50 А, що є типовим для шарів, кристалізованих із однофазного насиченого розплаву [8].

Дослідження структурної досконалості епітаксійних шарів InSb, кристалізованих із вісмутового розплаву, проводилось з використанням рентгенодифрактометричних досліджень (XRD). Дифрактограму епітаксійного шару n-InSb товщиною 24 мкм вирощеного із пересиченого ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$) розплаву наведено на рис. 2.

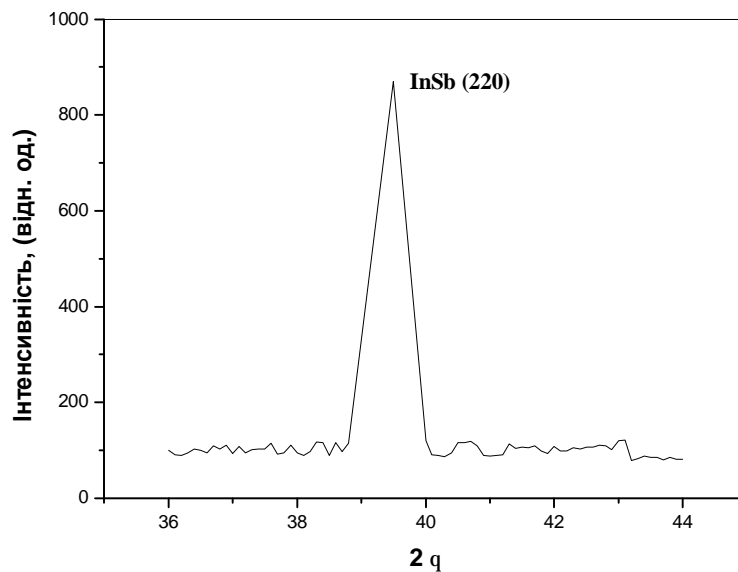


Рис. 2. Дифрактограма епітаксійного шару InSb вирощеного із вісмутового розплаву

Як видно із рис. 2 пік від площини (220) є гладкий та інтенсивний і має напівширину, близьку до 28 arc min, що свідчить про непогану якість гомоепітаксійних шарів InSb, вирощених із вісмутових розчинів-розплавів. Так, найкращі епітаксійні шари цього самого матеріалу, вирощені методом рідиннофазної епітаксії із індієвих розплавів з використанням методик ступінчатого та плавного охолодження, характеризувались напівшириною рефлексу від площини (220), що становила приблизно 25 arc min [9].

Висновки

У роботі експериментально досліджено лінію ліквідуса в системі Bi-InSb в інтервалі температур 300–450 °С. Зіставлення експериментальних даних із розрахунковими, отриманими згідно з термодинамічною моделлю конденсованого стану, показало добре узгодження між ними. Достовірність отриманих даних з розчинності стібуму у вісмутових розчинах-розплавах підтверджена кристалізацією епітаксійних шарів InSb з морфологією, придатною для фотолітографічних процесів.

1. Influence of growth parameters on the surface morphology and crystallinity of InSb epilayers grown by liquid phase epitaxy / N.K. Udayashankar, H.L. Bhat // *Bull. Mater.Sci.* – 2003. – Vol. 26, № 7. – P. 685–692. 2. Васильев Ю.Б. Высокочувствительный субмиллиметровый фотоприемник на основе InSb / Ю.Б. Васильев, А.А. Усикова, Н.Д. Ильинская, П.В. Петров, Ю.Л. Иванов // *Физика и техника полупроводников.* – 2008. – Т. 42, № 10. – С. 1253–1255. 3. Weeks J.R. Liquidus curves of nineteen dilute binary alloys of bismuth // *Transaction of the ASM.* – 1965. – Vol. 58. – P. 302–322. 4. Viland L. J.

Phase equilibria of III-V compounds // Acta Metal. – 1963. – Vol. 11. – P. 137. 5. Jordan A.S. *Calculation of phase equilibria in the Ga – Bi and Ga – P – Bi systems based on a theory of regular associated solutions // Metal Trans. B. – 1976. – Vol. 7, № 6. – P. 191–202.* 6. Гусейнов А.А. *Высокоточный метод расчета фазовых равновесий расплав-твердое тело в системах A^3B^5 (например In-Ga-As-Sb) / А.А. Гусейнов, Б.Е. Джуртанов, А.М. Литвак, М.А. Мирсагатов, Н.А. Чарыков, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. // Письма в ЖТФ. – 1989. – Т. 15, № 12. – С. 67–72.* 7. Vurgaftman I., Meyer J.R. and Ram-Mohan L.R. *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89, № 11. – P. 5815–5875.* 8. *Modified LPE technique growth and properties of long wavelength $InAs_{0,5}Sb_{0,95}$ thick film / S.H. Hu, H.Y. Deng, Y. Sun, J. Wu, L. Y. Shang, T. Lin, R. Wang, N. Dai // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – № 465 – P. 442–445.* 9. Udayashankar N.K. and Bhat H.L. *Influence of growth parameters on the surface morphology and crystallinity of InSb epilayers grown by liquid phase epitaxy // Bull. Materials Sci. – 2003. – Vol. 26, № 7. – P. 685–692.*