

05;06

## ЗОНА НЕСМЕШИВАЕМОСТИ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ $A^3B^5$

© В.А.Елюхин, Е.Л.Портной

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 19 апреля 1995 г.)

Зона несмешиваемости тройных твердых растворов соединений  $A^3B^5$  описана в квазихимическом приближении теории регулярных растворов. Приведено сравнение температур появления зоны несмешиваемости, вычисленных в квазихимическом приближении и методом высокотемпературных разложений.

Структуры с квантовыми точками считаются в настоящее время одним из наиболее перспективных объектов для создания новых полупроводниковых приборов [1,2]. К настоящему времени известен ряд способов изготовления таких структур [3,4]. В работе [5] предложено использовать процесс рекристаллизации аморфизированного полупроводникового раствора, имеющего зону несмешиваемости, для получения структур с квантовыми точками. Для этого процесс рекристаллизации при термическом отжиге должен происходить при температуре, меньшей, чем температура образования зоны несмешиваемости. Аморфизированные участки раствора, образовавшиеся в результате имплантации тяжелыми ионами и имеющие форму цилиндров с диаметром 2–20 нм, в результате отжига будут распадаться на квантовые по размерам области разных по составу растворов с одновременной рекристаллизацией. При этом предлагалось использовать тройные твердые растворы соединений  $A^3B^5$ . Реализация предложенного метода требует надежных данных о границе зоны несмешиваемости этих твердых растворов.

Тройные твердые растворы соединений  $A^3B^5$  имеют положительную энтальпию смешения, в которой основная часть представляет собой энергию внутренних напряжений, появляющуюся вследствие разности в постоянных решетки, входящих в раствор соединений [6]. Положительная энтальпия смешения обеспечивает тенденцию к распаду и существование зоны несмешиваемости в этих материалах [7]. Зона несмешиваемости является одной из основных физико-химических характеристик тройных твердых растворов соединений  $A^3B^5$ . Она ограничивает область температур и составов, в которой возможно существо-

вание однофазных термодинамически равновесных растворов. Граница зоны несмешиваемости определяет составы двухфазных систем твердых растворов, образующихся в результате равновесной кристаллизации или рекристаллизации.

Обычно зона несмешиваемости тройных твердых растворов соединений  $A^3B^5$  описывается в строго регулярном приближении теории регулярных растворов, предполагающем случайное расположение атомов в одной из подрешеток кристаллической структуры [7]. При этом тройные твердые растворы рассматриваются как бинарные регулярные растворы, имеющие кубическую гранецентрированную решетку, соответствующую кубической гранецентрированной подрешетке тройных твердых растворов, содержащей два сорта атомов. Модель регулярного бинарного раствора эквивалентна хорошо изученной в настоящее время ферромагнитной модели Изинга, а строго регулярное приближение теории регулярных растворов эквивалентно приближению Горского-Брэгга-Вильямса для ферромагнитной модели Изинга [8,9]. Более точным приближением для ферромагнитной модели Изинга является приближение Бете-Пайерлса, которому соответствует квазихимическое приближение теории регулярных растворов [9]. В этой работе приведены описание зоны несмешиваемости тройных твердых растворов  $A_x^3B_{1-x}^5C^5$  в квазихимическом приближении теории регулярных растворов и сравнение с имеющимися данными по ферромагнитной модели Изинга.

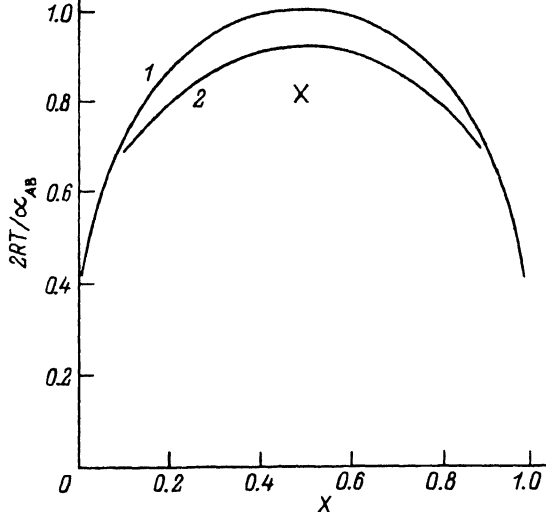
Как обычно, тройные твердые растворы  $A_x^3B_{1-x}^5C^5$  будут рассматриваться как бинарные регулярные растворы, имеющие кубическую гранецентрированную решетку, эквивалентную подрешетке тройных твердых растворов, содержащей два сорта атомов. Зона несмешиваемости может быть описана, если принять во внимание только свободную энергию смещения, так как только эта часть свободной энергии Гельмгольца изменяется при фазовых переходах типа распада на фазы. Удельная свободная энергия Гельмгольца смещения бинарного регулярного раствора в квазихимическом приближении имеет вид

$$f = \alpha_{AB}x_{AB}/2 - RT \left[ (z-1)x \ln x + (z-1)(1-x) \ln(1-x) - (z/2)(x - x_{AB}/2) \ln(x - x_{AB}/2) - (z/2)x_{AB} \ln(x_{AB}/2) - (z/2)(1-x - x_{AB}/2) \ln(1-x - x_{AB}/2) \right], \quad (1)$$

где  $\alpha_{AB} = zw_{AB}N_{Av}$  — параметр взаимодействия между атомами А и В в растворе на 1 моль,  $z$  — координационное число для ближайшего окружения ( $z = 12$  для кубической гранецентрированной решетки),  $w_{AB} = u_{AB} - (u_{AA} + u_{BB})/2$  — параметр взаимодействия между атомами А и В в растворе на 1 пару атомов,  $u_{AB}$  — энергия взаимодействия между ближайшими атомами А и В,  $x$  — концентрация атомов сорта А в бинарном твердом растворе,  $x_{AB}$  — концентрация пар атомов типа АВ в том же растворе.

Концентрация пар атомов типа АВ в бинарном твердом растворе в квазихимическом приближении определяется из уравнения [9]

$$\frac{\partial f}{\partial x_{AB}} = 0. \quad (2)$$



Зона несмешиваемости твердых растворов  $A_x^3B_{1-x}^3C^5$ .

1 — строго регулярное приближение, 2 — квазихимическое приближение, x — высокотемпературные разложения.

Удельная свободная энергия Гельмгольца смешения бинарного твердого раствора (1) является симметричной функцией от  $x$  относительно  $x = 0.5$ . Поэтому удельная свободная энергия Гельмгольца смешения двухфазного бинарного твердого раствора со средним составом  $x = 0.5$  равна удельной свободной энергии Гельмгольца смешения однофазного бинарного твердого раствора с составом, равным любому из составов двухфазного раствора. Следовательно, зона несмешиваемости бинарного твердого раствора может быть определена из уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Таким образом, система уравнений (2) и (3) описывает зону несмешиваемости бинарного твердого раствора с кубической гранецентрированной решеткой в квазихимическом приближении. Эта система уравнений сводится к одному уравнению

$$[2(z-1)/z] \ln[(1-x)] = \ln \left\{ x + \left[ 1 - \sqrt{1 + 4x(1-x)(\beta^2 - 1)} \right] / 2(\beta^2 - 1) \right\} - \ln \left\{ 1-x + \left[ 1 - \sqrt{1 + 4x(1-x)(\beta^2 - 1)} \right] / 2(\beta^2 - 1) \right\}, \quad (4)$$

где  $\beta = \exp\{\alpha_{AB}/zRT\}$ .

На рисунке показана зона несмешиваемости для этих растворов в строго регулярном и квазихимическом приближениях. Как видно из сравнения приведенных кривых для составов, близких к  $x = 0.5$ , температуры появления зоны несмешиваемости отличаются довольно значительно. В то же время для составов, близких к  $x = 0$  или  $x = 1$ , эти кривые практически совпадают. Эти результаты имеют простое объяснение: в твердых растворах с составами, близкими к  $x = 0$  или

$x = 1$ , концентрация одного из компонентов много меньше, чем концентрация другого компонента, и эти растворы можно считать разбавленными. В разбавленных растворах даже при значительных различиях в энергиях взаимодействия между атомами корреляции в расположении между атомами незначительны. Поэтому термодинамические функции смещения в разбавленных растворах в строго регулярном и квазихимическом приближениях отличаются незначительно. Соответственно и различия в зонах несмешиваемости, вычисленных в этих приближениях, должно быть небольшим.

Погрешность при вычислении температуры появления зоны несмешиваемости в бинарном регулярном растворе в квазихимическом приближении может быть определена из сравнения этой величины со значением критической температуры для изинговского ферромагнетика в отсутствие внешнего магнитного поля, поскольку, как было сказано выше, модель изинговского ферромагнетика эквивалентна модели бинарного регулярного раствора и температуре появления зоны несмешиваемости соответствует критическая температура. При этом параметр взаимодействия на одну пару атомов в модели бинарного регулярного раствора эквивалентен удвоенной энергии взаимодействия между спинами в ферромагнитной модели Изинга. В настоящее время считается, что наиболее точное значение величины критической температуры изинговского ферромагнетика с кубической гранецентрированной решеткой в отсутствие внешнего магнитного поля определено с помощью приближенного метода высокотемпературных разложений [10]. Это значение считается практически точным и для бинарного регулярного раствора с кубической гранецентрированной решеткой температура появления зоны несмешиваемости в этом приближении выражается через параметр взаимодействия в виде

$$T_c = \alpha_{AB}/2.45. \quad (5)$$

В квазихимическом приближении температура появления зоны несмешиваемости имеет вид

$$T_0 = \alpha_{AB}/2.19R,$$

а в строго регулярном приближении

$$T_c = \alpha_{AB}/2R.$$

На рисунке приведена температура появления зоны несмешиваемости, определенная с помощью метода высокотемпературных разложений. Как видно из рисунка, применение квазихимического приближения для описания зоны несмешиваемости тройных твердых растворов соединений  $A^3B^5$  позволяет существенно уточнить ее характеристики. Однако для тройных твердых растворов  $A_x^3B_{1-x}^3C^5$  с близкими по величине концентрациями составляющих их соединений, например  $In_{0.5}Ga_{0.5}P$  и  $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ , которые наиболее перспективно использовать для создания полупроводниковых структур с квантовыми точками, лучше применять значение, полученное с помощью метода высокотемпературных разложений.

- [1] *Beton P.H., Buhmann H., Eaves L. et al.* // *Semicond. Sci. and Technol.* 1994. Vol. 9. N 11S. P. 1912-1918.
  - [2] *Ulloa S.E., Pfannkuche D.* // *Superlattices and Microstructures.* 1994. Vol. 15. N 3. P. 269-273.
  - [3] *Notzel R., Теммуо J., Kamada H. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. N 4. P. 457-459.
  - [4] *Den Baars S.P., Reaves C.M., Bressler-Hull V. et al.* // *J. Cryst. Growth* 1994. Vol. 145. N 1-4. P. 721-727.
  - [5] *Elyukhin V.A., Portnoi E.L., Venus G.B. et al.* // *Abstracts of Intern. Symp. Symp. Nanostructures: Physics and Technology.* St. Petersburg, 1994. P. 239.
  - [6] *Mikkelsen J.C., Jr.* // *J. Electrochem. Soc.* 1985. Vol. 132. N 2. P. 500-505.
  - [7] *Ishida K., Tokunaga H., Ohtani H. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 1989. Vol. 98. N 1/2. P. 140-147
  - [8] Керзон Хуанг. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
  - [9] *Guggenheim E.A.* *Mixtures.* Oxford: Pergamon Press, 1952. 271 p.
  - [10] *Domb S., Green M.S.* *Phase Transitions and Critical Phenomena.* London: Academic Press, 1971. 442 p.
-