

03,11

Особенности фазовых переходов в висмутсодержащих упругонапряженных гетеросистемах AlGaInSbBi–InSb

© Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин[✉], М.Л. Лунина, А.С. Пащенко, О.С. Пащенко

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

[✉] E-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 марта 2019 г.

В окончательной редакции 28 марта 2019 г.

Принята к публикации 19 ноября 2019 г.

Обсуждаются особенности фазовых переходов в упругонапряженных гетеросистемах Al–Ga–In–Sb–Bi и подсистемах In–Sb–Bi и Al–In–Bi. Исследованы изотермы для указанных гетеросистем и ее подсистем в интервале температур 653–923 К. Определены критические температуры и координаты критических точек спиноподобного распада твердого раствора AlGaInSbBi с учетом энергии когерентной деформации. Исследовано влияние упругих напряжений на термодинамическое поведение гетеросистемы AlGaInSbBi–InSb.

Ключевые слова: твердые растворы, фазовые переходы, изотермы солидуса, гетеросистемы, упругие напряжения, спиноподобный распад.

DOI: 10.21883/FTT.2020.04.49114.440

1. Введение

Висмутсодержащие многокомпонентные твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$ представляют особый интерес в силу многостороннего влияния висмута как на процесс кристаллизации материалов, так и на параметры приборов на их основе. Висмут, являясь полуметаллом, способствует уменьшению энергии запрещенной зоны легируемых им твердых растворов и смещает диапазон их фоточувствительности в инфракрасную область спектра [1], повышает морфологическую стабильность фронта кристаллизации и уменьшает отклонение твердых растворов от стехиометрии [2], и подобно кремнию и германию, в состоянии расплава имеет наибольшую плотность. Малая эффективная масса и аномально высокое значение средней длины свободного пробега электронов делают висмут чрезвычайно важным для изучения квантоворазмерных эффектов [3] и изготовления на их основе высокоскоростных, высокочувствительных оптоэлектронных приборов [4,5].

Целью настоящей работы является анализ фазовых переходов в висмутсодержащих упругонапряженных гетеросистемах AlGaInSbBi–InSb и исследование влияния висмута на параметры термодинамической устойчивости к распаду твердых растворов AlGaInSbBi, выращенных на подложках антимонида индия.

2. Теоретический анализ

Расчеты фазовых переходов для гетеросистемы AlGaInSbBi–InSb и ее подсистем In–Sb–Bi и Al–In–Sb–Bi проводили в квазирегулярном приближении модели простых растворов [6]. Поверхность ликвидуса систем определялась методом визуально-термического

анализа, заключающемся в непосредственном наблюдении растворения кристаллов в слитке шихты. Температура измеряется в момент исчезновения последней твердой частицы, принимаясь за ликвидусную.

Для моделирования фазовых превращений использовались следующие параметры:

- 1) значения параметров взаимодействия компонентов в жидкой фазе α_{AB} приведены в табл. 1;
- 2) значения параметров взаимодействия в квазибинарных твердых растворах α_{AB-AC} приведены в табл. 2;
- 3) значения температуры T_{AB} и энтропии ΔS_{AB} плавления приведены в табл. 3.

При формировании гетероструктуры происходит сопряжение фаз с различными кристаллическими решетками, т.е. когерентное сопряжение. Возникающие при когерентном сопряжении упругие напряжения смещают фазовые равновесия и существенно влияют на температуру фазовых переходов и характер кристаллизации, особенно на начальных стадиях жидкофазной эпитаксии. Следовательно, при расчетах фазовых переходов

Таблица 1. Параметры взаимодействия компонентов в жидкой фазе

Система	α , J/mol
In–Sb	$-17225.00 + 3.44 \cdot T$
In–Bi	1260.00
Ga–Sb	$14750.00 - 21.50 \cdot T$
Ga–Bi	685.00
Sb–Bi	2950.00
In–Ga	4441.40
In–Al	4452.00
Ga–Al	4452.00

применялись уравнения когерентного равновесия для псевдобинарных и пятикомпонентных гетеросистем.

На рис. 1 приведены изотермы солидуса систем Al–In–Sb–Bi (*a*) и Al–Ga–In–Sb–Bi (*b*) рассчитанные по уравнениям равновесной фазовой диаграммы (РФД) и по когерентной диаграмме состояния (КДС). Здесь приведены и экспериментальные данные. Видно, что учет упругих деформаций позволяет получить лучшее соответствие эксперименту. Следует отметить, что при малом содержании висмута в жидкой фазе ($x_{\text{Bi}}^l < 0.4$ mol. frac.) расчеты по КДС отличаются от экспериментальных данных и хорошо сочетаются при большом содержании висмута ($x_{\text{Bi}}^l > 0.4$ mol. frac.). По-видимому, при $x_{\text{Bi}}^l < 0.4$ развитие напряженных состояний слоя сдерживается частичной компенсацией деформаций, вызванных внедрением Al и Bi.

В пятикомпонентной гетеросистеме Al–Ga–In–Sb–Bi изопериод с InSb вообще отсутствует, и расчет по РФД, очевидно, малоинформативен. Расчет по КДС дает удовлетворительное согласие с экспериментом (рис. 1, *b*).

Таким образом, в большинстве случаев учет упругих напряжений на термодинамическое поведение системы позволяет осуществлять адекватное моделирование взаимодействия элементов в многокомпонентной гетеросистеме. Для практической реализации удобнее и нагляднее представлять фазовые переходы в многокомпонентных системах через концентрационные и температурные зависимости коэффициентов распределения компонентов.

На основе рассмотренной модели были проведены расчеты температурных и концентрационных зависимо-

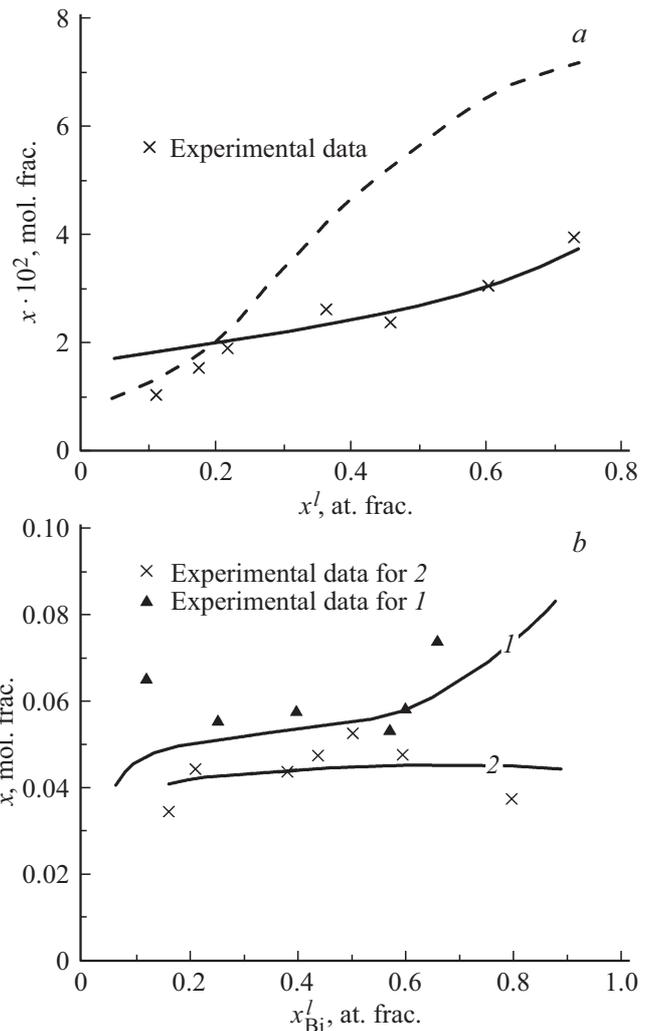


Рис. 1. *a* — изотермы солидуса системы раствора Al–In–Sb–Bi при $T = 653$ K: 1 — расчет по уравнениям РФД, 2 — расчет по уравнениям когерентной диаграммы состояния; *b* — изотермы солидуса системы раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_{1-z}\text{Bi}_z$ при $T = 715$ K. Содержание галлия $y < 0.05$ mol. frac., висмута: 1 — $z = 0.025$ mol. frac., 2 — $z = 0.04$ mol. frac.

Таблица 2. Параметры взаимодействия в квазибинарных твердых растворах

Система	α , J/mol
InSb–GaSb	9637
AlSb–InSb	2520
AlSb–GaSb	0
InBi–GaBi	4360
InBi–AlBi	3320
AlBi–GaBi	5820–5900
GaAs–GaBi	1150
GaP–GaBi	820

Таблица 3. Значения температуры и энтропии плавления бинарных компонентов твердых растворов

Система	T , K	ΔS , J/(mol · K)
InSb	798	59.95
AlSb	1338	61.91
GaSb	983	66.20
InBi	383	43.00

стей коэффициентов распределения компонентов, которые приведены на рис. 2–4.

Для термкомпонентной системы $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InSb}$ на рис. 5 показаны зависимости x_i^l от содержания висмута в твердом растворе (молярной доли x). Как видно из диаграмм, зависимости для индия и висмута симметричны относительно расплава In:Bi (1:1) и для них решения существуют в тем меньшей области x , чем выше температура. Таким образом, при температурах эпитаксии решения существуют только при $x \leq 0.1$ mol. frac.

На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов распределения компонентов в ЧТР $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$. По сравнению с трехкомпонентными системами наличие в твердом растворе одновременно индия и алюминия приводит к снижению коэффициента распределения

сурьмы, который падает с ростом мольных долей индия и висмута и слабо зависит от температуры. Небольшие значения коэффициентов распределения индия и очень малое значение коэффициента распределения висмута (рис. 2) делает возможным получение твердого раствора $Al_yIn_{1-y}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$ при подпитке из обогащенного висмутом расплава.

Результаты расчета коэффициентов распределения компонентов в МТР $Al_yGa_zIn_{1-y-z}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$ представлены на рис. 3. Общий характер зависимости тот же, однако интерес представляет возрастание коэффициента распределения сурьмы с увеличением доли алюминия в твердом растворе (рис. 3, *b*). Для четырехвалентного твердого раствора (ТР) $Al_yIn_{1-y}Sb_{1-x}Bi_x$ наблюдается противоположная картина (рис. 2, *b*), что свидетельствует о стабилизирующем влиянии галлия. Среднее значение k_{Sb} в обеих гетеросистемах примерно одинаково и равно 4.

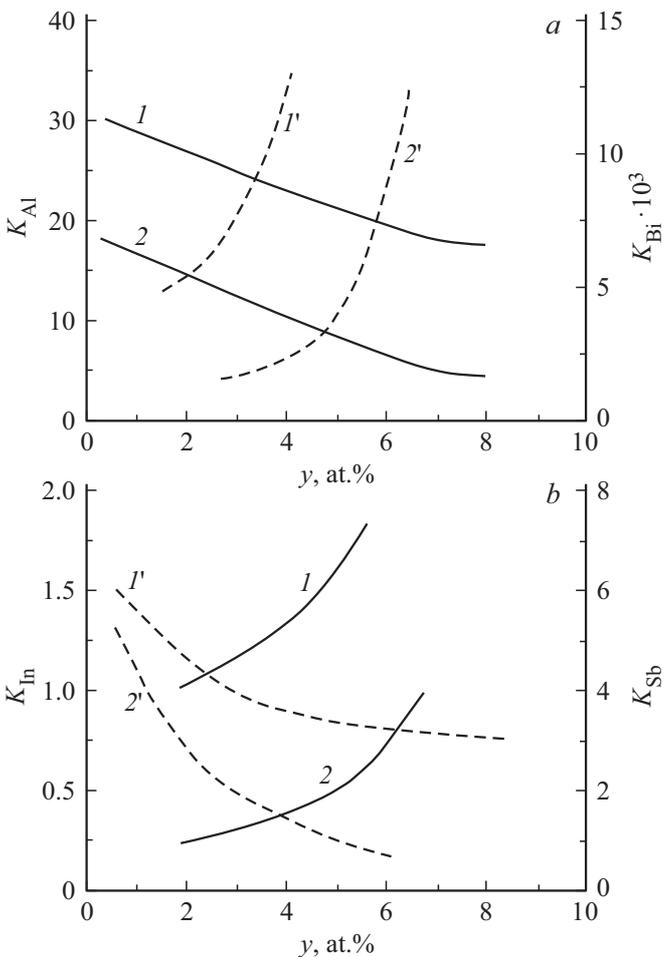


Рис. 2. *a* — зависимость коэффициентов распределения Al (сплошные линии) и Bi (штриховые линии) в гетероструктуре $Al_yIn_{1-y}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$ от состава x , at.%; 1, 1' — 1, 2; 2, 2' — 2, 5; *b* — зависимость коэффициентов распределения In (сплошные линии) и Sb (штриховые линии) в гетероструктуре $Al_yIn_{1-y}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$ от состава x , at.%; 1, 1' — 1, 2; 2, 2' — 2, 5.

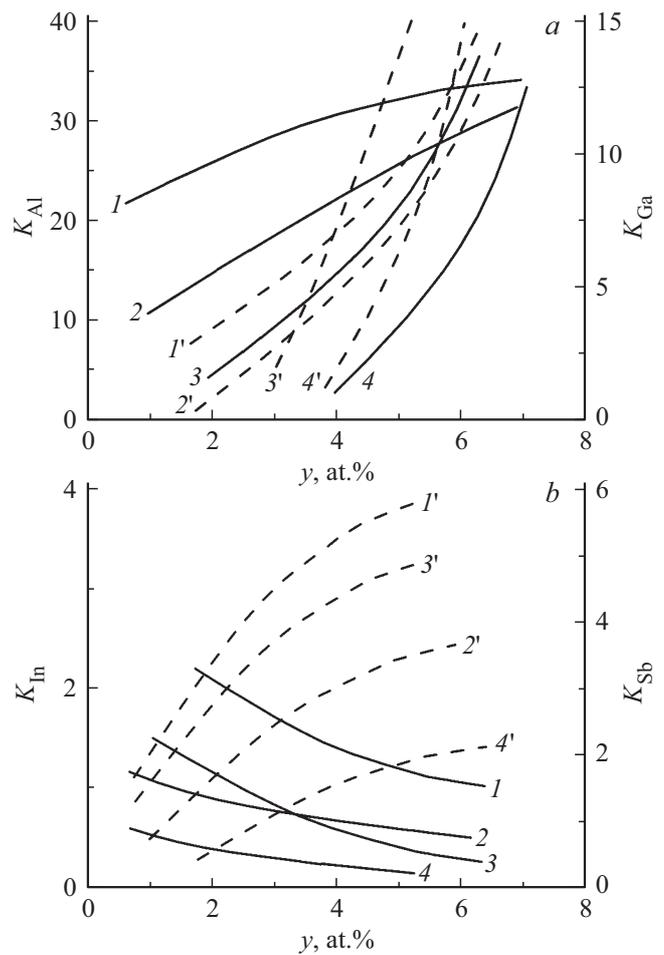


Рис. 3. *a* — зависимость коэффициентов распределения Al (сплошные линии) и Ga (штриховые линии) при $T = 723$ К в гетероструктуре $Al_yGa_zIn_{1-y-z}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$ от состава, at.%; 1, 1' — $x = 1, z = 3, 5$; 2, 2' — $x = 2, 5, z = 3, 5$; 3, 3' — $x = 1, 2, z = 8, 2$; 4, 4' — $x = 2, 5, z = 8, 2$. *b* — зависимость коэффициентов распределения In (сплошные линии) и Sb (штриховые линии) при $T = 723$ К в гетероструктуре $Al_yGa_zIn_{1-y-z}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$ от состава, at.%; 1, 1' — $x = 1, z = 3, 5$; 2, 2' — $x = 2, 5, z = 3, 5$; 3, 3' — $x = 1, 2, z = 8, 2$; 4, 4' — $x = 2, 5, z = 8, 2$.

Мольная доля висмута в твердом растворе может достигать 0.03 и уменьшается с ростом температуры. Для пятикомпонентного твердого раствора $Al_yGa_zIn_{1-y-z}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$ особенностью является значительное отличие мольных долей до 0.30 (30%) бинарных компонентов GaBi и InBi, полученных в рамках квазихимического приближения парного взаимодействия, по сравнению с регулярным раствором. Растворимость висмута в пятикомпонентном ТР $Al_yGa_zIn_{1-y-z}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$ заключена в узких пределах 0.01–0.03 mol. frac., при этом галлий воспроизводимо входит в состав твердого раствора до значений $z = 0.082$. Поэтому фазовые диаграммы, приведенные на рис. 4, построены для мольных долей галлия 0.035 (кривые 1–3) и 0.082 (кривые 4–6).

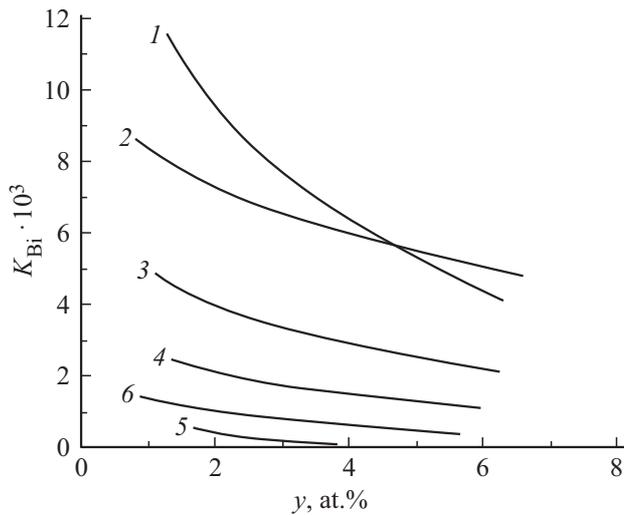


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения Bi при $T = 723$ К в гетероструктуре $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InSb}$ от состава, at.%. 1 — $x = 1, 2, z = 3, 5$, 2 — $x = 1, 8, z = 3, 5$, 3 — $x = 2, 5, z = 3, 5$, 4 — $x = 1, 2, z = 8, 2$, 5 — $x = 1, 8, z = 8, 2$, 6 — $x = 2, 5, z = 8, 2$.

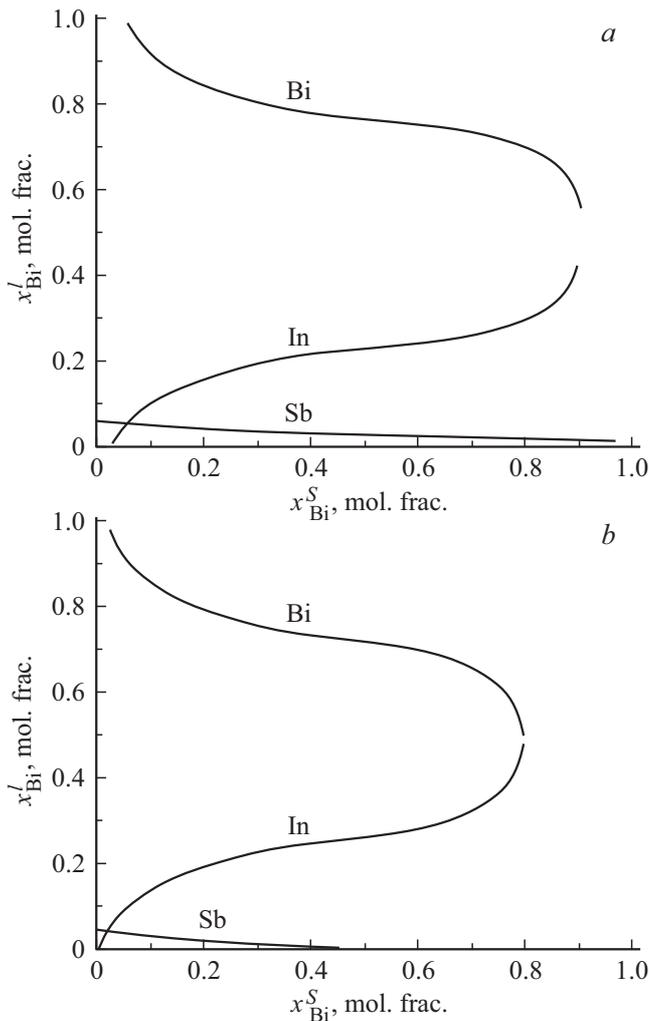


Рис. 5. Зависимость состава жидкой фазы твердого раствора $\text{InBi}_x\text{Sb}_{1-x}$ от мольной доли x_{Bi} : а — $T = 553$ К; б — $T = 573$ К.

Зависимость состава жидкой фазы от температуры монотонна, поэтому детальная картина температурного характера приведена только для трехкомпонентного ТР InSbBi (рис. 5). Сравнивая зависимости, можно прийти к выводу, что повышение температуры не вызывает значительного изменения концентраций компонентов в жидкой фазе, а лишь приводит к сужению области, в которой уравнения, описывающие фазовые равновесия, имеют решения.

3. Экспериментальная часть

Выращивание твердых растворов AlInSbBi и AlGaInSbBi на подложках InSb проводили в закрытой системе в потоке водорода, очищенного в процессе диффузии, из жидкой фазы в поле температурного градиента (ЗПГТ) [6]. В качестве жидкой фазы использовали раствор–расплав сформированный из элементов In (ИН–000), Ga (ГЛ–000), Bi (БИ–000), Al (АЛ–000) и бинарных соединений InSb , GaSb . Расчет навесок проводился по методике, описанной нами ранее [6], с учетом малярных масс элементарных компонентов. Все материалы, кроме галлия, подвергались химической обработке в смеси: $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} (1 : 1)$, промывке в дистиллированной воде и сушке в термостате при температурах $333\text{--}343$ К.

Твердые растворы AlGaInSbBi и AlInSbBi выращивали на монокристаллических пластинах антимонида индия с ориентацией по плоскостям (100) и (111) с концентрацией носителей $5 \cdot 10^{16} \leq n \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Пластины, предварительно отшлифованные и полированные до 14–20 класса чистоты, подвергались химическому травлению $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ при температуре 343 К в течение 90 с.

Толщина подложек после обработки составляла $350\text{--}400 \mu\text{m}$. Далее пластины InSb промывали в дистиллированной воде и обрабатывали в парах толуола для удаления остатков органических веществ.

Выращивание твердых растворов AlGaInSbBi и AlInSbBi проводили при температурах $693 \leq T \leq 923$ К и градиентах температуры $10 \leq G \leq 30$ К/см.

Экспериментальные исследования поверхности ликвидуса системы Al–Ga–In–Sb–Bi проводили на установке визуального термического анализа *in situ* по методике, описанной в работе [7].

Исследование упругих напряжений в эпитаксиальных слоях AlInSbBi и AlGaInSbBi проводили на основе стационарного поляризационно-оптического метода. Использовался инфракрасный микроскоп МИК-11 с электронно-оптическим преобразователем ЭОП-4 в поляризованном свете.

4. Результаты и их обсуждение

Влияние упругих деформаций кристаллической решетки на смещение фазовых переходов висмутсодер-

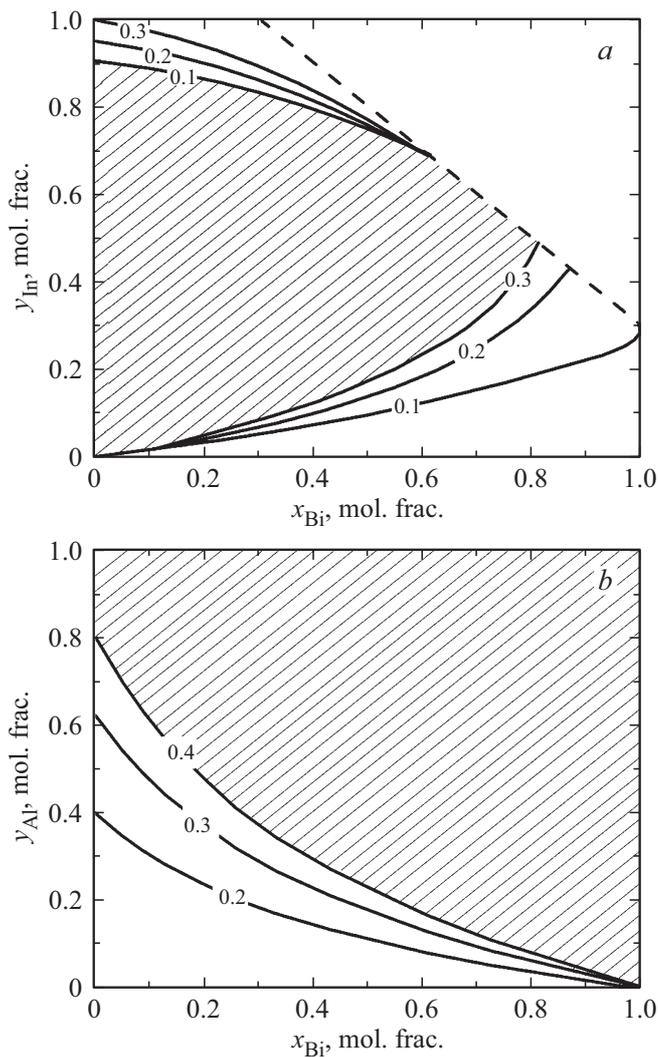


Рис. 6. Области спиноподального распада гетероструктур: *a* — $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$, значения концентрации Al указаны на кривых; *b* — $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$, значения концентрации Ga указаны на кривых.

жащих ТР показано на рис. 1. Кривые когерентного солидуса для ТР Al–In–Sb–Bi близки к экспериментальным значениям, тогда как изотерма, рассчитанная по уравнениям РФД, соответствует эксперименту только в области малых значений x_{In}^I . Поэтому на рис. 1 приведены изотермы солидуса раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_{1-z}\text{Bi}_z$, рассчитанные по КДС.

Получение висмутсодержащих твердых растворов AlGaInSbBi(InSb) и AlInSbBi(InSb) осложняется термодинамическими ограничениями, обусловленными наличием областей неустойчивости [6]. По описанной нами ранее методике [7] был проведен расчет областей устойчивости к распаду твердых растворов AlGaInBi(InSb) и AlGaInSbBi(InSb). Результаты расчетов представлены на рис. 6. Анализ областей термодинамической неустойчивости позволяет сделать выводы, что в область несмешиваемости при температурах эпитаксии попадает

широкий диапазон составов твердых растворов, изопериодных подложкам бинарных соединений. Висмут существенно меняет область спиноподального распада твердых растворов (заштрихованные области рис. 6, *a*). Так, для твердых растворов $\text{Al}_y\text{In}_{1-y}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InSb}$ устойчивы составы с $0.7 \leq y_{\text{In}} \leq 1.0$ mol. frac., $0 \leq y_{\text{In}} \leq 0.5$ mol. frac. при $0 \leq x_{\text{Bi}} \leq 1.0$ mol. frac. Однако упругие напряжения, возникающие на гетерогранице из-за рассогласования периодов решеток подложки и слоя, могут препятствовать спиноподальному распаду. Висмут образует твердый раствор замещения в подрешетке сурьмы, деформируя решетку по типу растяжения [6]. Аналогичный эффект наблюдается при росте числа антиструктурных дефектов Bi_{In} . Внедрение атомов Bi в междоузлия приводит к изгибу гетероструктуры в сторону кристаллизующегося слоя. Поэтому с ростом концентрации висмута в твердом растворе увеличивается напряженное состояние гетероструктуры и расширяется область термодинамической устойчивости (рис. 6). При введении в твердый раствор галлия в гетероструктуре AlGaInSbBi/InSb кроме антиструктурных дефектов Bi_{In} появляются дополнительные дефекты Bi_{Ga} и деформации решетки слоя, что в свою очередь приводит к увеличению внутренних напряжений гетероструктуры AlGaInSbBi/InSb, а, следовательно, к расширению области существования твердого раствора AlGaInSbBi.

Результаты исследования упругих напряжений σ от концентрации висмута в твердых растворах AlInSbBi(InSb) (рис. 7, кривые 1–3) и AlGaInSbBi(InSb) (рис. 7, кривые 4–6) показали, что с увеличением концентрации висмута величина упругих напряжений

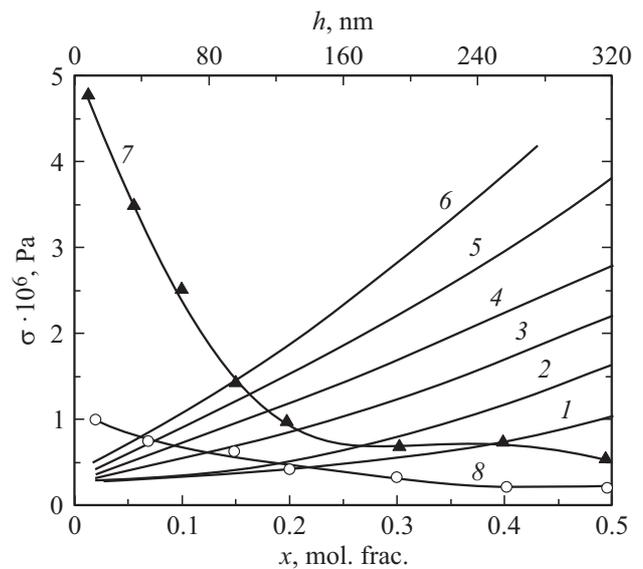


Рис. 7. Распределение упругих напряжений от концентрации Bi в гетероструктурах: 1–3 — AlInSbBi/InSb; 4–6 — AlGaInSbBi/InSb; кривые: 1, 4 — $G = 10$ K/cm, 2, 5 — $G = 20$ K/cm, 3, 6 — $G = 30$ K/cm; 7 — для варизонных гетероструктур AlInGaSbBi/InSb; 8 — для гетероструктур AlInGaSbBi/InSb, выращенных с подпиткой.

возрастает, особенно при $x_{\text{Bi}} > 0.25$ mol. frac. Добавление Ga делает твердый раствор AlInSbBi более напряженным (рис. 7, кривые 4–6). Результаты исследований σ по толщине варизонных пленок AlGaInSbBi(InSb) (рис. 7, кривая 7) показали значительное ухудшение структурного совершенства на границе гетероструктуры. Это связано с тем, что в приграничной области состав значительно изменяется, что ведет к увеличению рассогласования периодов решеток слоя и подложки, а также к возникновению дефектов и напряжений. Такой эффект отсутствует в гетероструктурах AlGaInSbBi/InSb постоянного состава (рис. 7, кривая 8).

5. Заключение

Комплексным анализом фазовых переходов в упруго-напряженных гетеросистемах Al–Ga–In–Sb–Bi и подсистемах In–Sb–Bi, Al–In–Sb–Bi установлена область существования твердых растворов AlGaInSbBi без спинодального распада. Удовлетворительное согласование с экспериментальными данными позволяет говорить об адекватности модели расчета фазовых переходов в исследованной гетеросистеме.

Введение висмута в твердый раствор AlGaInSbBi расширяет область его существования за счет увеличения относительного решеточного рассогласования слоя и подложки и, следовательно, уменьшает пределы составов изопериодных гетероструктур AlGaInSbBi/InSb.

Экспериментальные исследования структурного совершенства гетероструктур AlInSbBi/InSb и AlGaInSbBi/InSb показали, что величина упругих напряжений σ увеличивалась с ростом содержания висмута в твердом растворе. В варизонных слоях AlGaInSbBi дополнительным источником упругих напряжений могут служить значительные градиенты состава по толщине слоев.

Финансирование работы

Исследования концентрационных зависимостей и спинодальных распадов выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10024), исследования распределения упругих напряжений выполнены за счет средств РФФИ (грант № 20-08-00108 А).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Wang, L. Zhang, L. Yue, D. Liang, X. Chen, Y. Li, P. Lu, J. Shao, S. Wang. *J. Cryst.* **7**, 63, (2017).
- [2] Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.С. Пашченко, С.Н. Чеботарев. *Неорган. материалы* **53**, *1*, 33, (2017).
- [3] A.S. Pashchenko, L.S. Lunin, E.M. Danilina, S.N. Chebotarev. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 2794 (2018).
- [4] S. Malyshev, A. Chizh. *IEEE J. Select. Top. Quantum Electron.* **10**, *4*, 679, (2004).
- [5] S. Malyshev, A. Chizh. *IEEE J. Lightwave Tech.* **25**, *11*, 3236, (2007).
- [6] В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, А.В. Благин. *Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных материалов*. СКНЦ ВШ, Ростов н/Д (2003). 374 с.
- [7] В.В. Кузнецов, Л.С. Лунин, В.И. Ратушный. *Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений A^{III}B^V*. СКНЦ ВШ, Ростов н/Д. (2003). 376 с.

Редактор Д.В. Жуманов