

# ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВОБОДНО РАСПОЛОЖЕННЫХ НАНОМЕТРОВЫХ ПЛЕНОК СОЕДИНЕНИЙ $A^3B^5$ ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА

**В.С. Антощенко, О.А. Лаврищев, Ю.В. Францев**

*НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г Алматы*

Проведен анализ фазового равновесия четверных систем на основе соединений  $A^3B^5$ , содержащих в качестве основного компонента Sn или Bi. Показано, что ход изотерм ликвидуса и солидуса определяет возможность кристаллизации свободных наноразмерных пленок этих соединений.

Для получения многокомпонентных твердых растворов соединений  $A^3B^5$  методом эпитаксиального выращивания из жидкой фазы большое значение, имеет знание фазовых диаграмм, так как на их основе можно получить информацию как об условиях равновесия жидкой и твердой фаз, так и о начальном составе кристаллизующейся твердой фазы и изменении состава в процессе роста эпитаксиального слоя.

Для ряда четверных систем содержащих олово, висмут или свинец в качестве основного компонента жидкой фазы – растворителя, фазовые диаграммы в области кристаллизации твердого раствора практически не изучены. Это связано, прежде всего, с трудностями в получении экспериментальных данных в таких системах вследствие неконтролируемого растворения подложки-затравки при попытках получить точки ликвидуса и, соответственно с невозможностью синтеза пленок твердого раствора и получения экспериментальных значений солидуса. Первое исследование фазового равновесия в четырехкомпонентной системе Sn-Al-Ga-As было осуществлено в [1] с целью получения легированных оловом слоев AlGaAs. На основе модели простого раствора автор рассчитал изотермы ликвидуса и солидуса для ряда концентраций Al в жидкой фазе, а также провел экспериментальное определение точек ликвидуса и солидуса в диапазоне от 0 до 40 ат.% Sn. При содержании олова в жидкой фазе более 40 ат.% автором наблюдалось неконтролируемое разъедание кристалла GaAs, который использовался в качестве источника мышьяка при насыщении раствора-расплава, и сильное расхождение экспериментальных значений ликвидуса и солидуса с рассчитанными значениями. В работах [2-4] было показано, что в четверных системах на основе таких растворителей, как Sn и Bi могут быть синтезированы свободные от подложки монокристаллические пленки некоторых соединений  $A^3B^5$ .

В данной работе приведены результаты расчета четырех четверных систем, наиболее полно характеризующих влияние фазового равновесия на процесс релаксации межфазной границы твердое тело -жидкость, приводящий к феномену отделяемого роста. Это системы: Sn-Al-Ga-P/GaP, Sn-Al-Ga-As/GaAs, Sn-Ga-In-P/InP и Bi-Al-Ga-As/GaAs.

### **Методика расчета**

Для расчета фазовых равновесий в четверной системе было использовано приближение простого раствора [1]. Предполагалось, что растворимость олова и висмута в твердом растворе пренебрежимо мала (менее  $10^{-5}$  ат. долей) и т.о. твердый раствор является трехкомпонентным. В то же время жидкий раствор является четверным. В этом подходе твердый раствор рассматривается как смесь молекул двух бинарных соединений. В качестве примера рассмотрим систему Sn-Al-Ga-As.

Условия равновесия между твердой и жидкой фазами могут быть записаны в виде:

$$\gamma_{\text{GaAs}} X_{\text{GaAs}} = 4 \gamma_{\text{Ga}} \gamma_{\text{As}} / \gamma_{\text{Ga}}^{\text{Sl}} \gamma_{\text{As}}^{\text{Sl}} * X_{\text{Ga}} X_{\text{As}} \exp(\Delta S^{\text{F}}_{\text{GaAs}} / RT (T^{\text{F}}_{\text{GaAs}} - T)), \quad (1)$$

$$\gamma_{\text{AlAs}} X_{\text{AlAs}} = 4 \gamma_{\text{Al}} \gamma_{\text{As}} / \gamma_{\text{Al}}^{\text{Sl}} \gamma_{\text{As}}^{\text{Sl}} * X_{\text{Al}} X_{\text{As}} \exp(\Delta S^{\text{F}}_{\text{AlAs}} / RT (T^{\text{F}}_{\text{AlAs}} - T)). \quad (2)$$

Здесь  $\gamma$  - коэффициент активности GaAs и AlAs в твердой фазе или Ga, Al или As в жидкой фазе;  $X_{\text{GaAs}}$ ,  $X_{\text{AlAs}}$  - мольные доли GaAs и AlAs в твердом растворе;  $X_{\text{Ga}}$ ,  $X_{\text{Al}}$ ,  $X_{\text{AlAs}}$  - мольные доли компонентов в жидкости;  $\Delta S^{\text{F}}$ ,  $T^{\text{F}}$  - энтропия и температура плавления указанного бинарного соединения. Индекс Sl указывает на принадлежность к стехиометрической жидкой фазе. В приближении простого раствора для GaAs и AlAs имеем:

$$RT \ln \gamma_{\text{GaAs}} = \alpha_{\text{GaAs-AlAs}} X_{\text{AlAs}}^2, \quad (3)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{AlAs}} = \alpha_{\text{GaAs-AlAs}} (1 - X_{\text{AlAs}})^2, \quad (4)$$

а для компонентов четверной жидкости Al-Ga-As-Sn:

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha_{12} X_2^2 + \alpha_{13} X_3^2 + \alpha_{14} X_4^2 + X_2 X_3 (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) + X_2 X_4 (\alpha_{12} + \alpha_{14} - \alpha_{24}) + X_3 X_4 (\alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha_{34}), \quad (5)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \alpha_{12} X_1^2 + \alpha_{23} X_3^2 + \alpha_{24} X_4^2 + X_1 X_3 (\alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{13}) + X_3 X_4 (\alpha_{22} + \alpha_{24} - \alpha_{34}) + X_1 X_4 (\alpha_{12} + \alpha_{24} - \alpha_{14}), \quad (6)$$

$$RT \ln \gamma_3 = \alpha_{13} X_1^2 + \alpha_{23} X_2^2 + \alpha_{34} X_4^2 + X_1 X_4 (\alpha_{13} + \alpha_{33} - \alpha_{12}) + X_2 X_4 (\alpha_{23} + \alpha_{34} - \alpha_{24}) + X_1 X_4 (\alpha_{13} + \alpha_{34} - \alpha_{14}), \quad (7)$$

где индексы 1, 2, 3, 4 соответствуют Al, Ga, As, Sn.

Решая совместное уравнение (1- 7) и используя дополнительно условия:

$$X_{\text{GaAs}} + X_{\text{AlAs}} = 1, \quad (8)$$

$$X_{\text{Ga}} + X_{\text{As}} + X_{\text{Al}} + X_{\text{Sn}} = 1, \quad (9)$$

можно рассчитать ликвидус и солидус системы Sn-Ga-Al-As, зная значения коэффициентов  $T^{\text{F}}$ ,  $\Delta S^{\text{F}}$  и  $\alpha$ .

Была составлена компьютерная программа расчета изотерм ликвидуса и солидуса в Sn-Ga-области фазовой диаграммы. Входными параметрами для расчета являлись температура и содержание галлия в жидкой фазе. В случае содержания Ga=0 выполняется условие  $X_{\text{Ga}}=X_{\text{As}}$  и расчет приводился для псевдотройной системы Sn-Al-Ga<sub>0,5</sub>-As<sub>0,5</sub>. Термодинамические параметры  $T^{\text{F}}$ ,  $\Delta S^{\text{F}}$  и  $\alpha$  (табл.2) задавались внутри программы. Результаты расчета некоторых систем приведены на рис.1, а использованные термодинамические параметры- в таблице 1.

Таблица 1 – Термодинамические данные, использованные для расчета диаграмм состояния четверных систем

Системы	Компоненты систем	$T^F$ , К	$S^F$ , кал/моль·К	$\Omega$ , кал/моль
Sn-Al-Ga-P	Ga - P	1740	17,3	2120 – 4,45T
	Al - P	2803	15,0	1750 – 2,0T
	Al - Ga			104
	Sn - Al			5000
	Sn - Ga			10000-7T
	Sn – P			945
	GaP-AlP			0
Sn-Al-Ga-As	Ga - As	1511	16,64	5160-9,16T
	Al - As	2013	15,6	-6390-5,5T
	Al - Ga			104
	Sn - Al			2000
	Sn - Ga			0
	Sn – As			6000-7,5T
	GaAs-AlAs			0(400 при 700K)
Sn-Ga-In-P	In - P	1343	14,0	4500 – 4,0T
	Ga - P	1738	16,8	2800 – 4,8T
	Ga - In			1050
	Sn - Ga			11000-7T
	Sn - In			247-0,62T
	Sn – P			945
	InP-GaP			0
Bi-Al-Ga-As	Ga - As	1511	16,64	6650 – 9,16T
	Al - As	2043	15,6	-6390 – 5,5T
	Al - Ga			104
	Bi - Al			2000+T
	Bi - Ga			6650 – 5,9T
	Bi – As			6000-1,22T
	GaAs-AlAs			0

### Обсуждение результатов

Рассмотрение фазовых диаграмм, полученных в результате расчета выявило ряд особенностей:

а) изотермы ликвидуса (рис.1,а) всех исследованных систем (для удобства обсуждения в качестве примера опять возьмем систему Sn-Al-Ga-As) пересекаются в узкой концентрационной области, определяемой зависящими только от температуры значениями  $X_{As}^0$  и  $X_{Al}^0$ . В окрестности этой области растворимость As практически не зависит от соотношения  $X_{Ga}^1 / X_{Sn}^1$ . Это влияет на характер растворения арсенида галлия при изменении содержания Al в жидкой фазе. Если концентрация Al, превышает  $X_{Al}^0$ , растворимость GaAs растет с ростом доли Ga, и наоборот, когда концентрация Al ниже  $X_{Al}^0$ , его растворимость соответственно уменьшается. Вследствие этого, релаксация фазовой границы расплав-подложка будет протекать тем или иным образом в зависимости от того, с какой стороны от точки пересечения изотерм ликвидуса выбран состав жидкой фазы для выращивания. Для любых составов слева от точки пересечения отделяемый рост невозможен, а подложка будет растворяться до значения ее растворимости в чистом растворителе, что неоднократно наблюдалось нами экспериментально. Экспериментально нами было установлено, что в этой

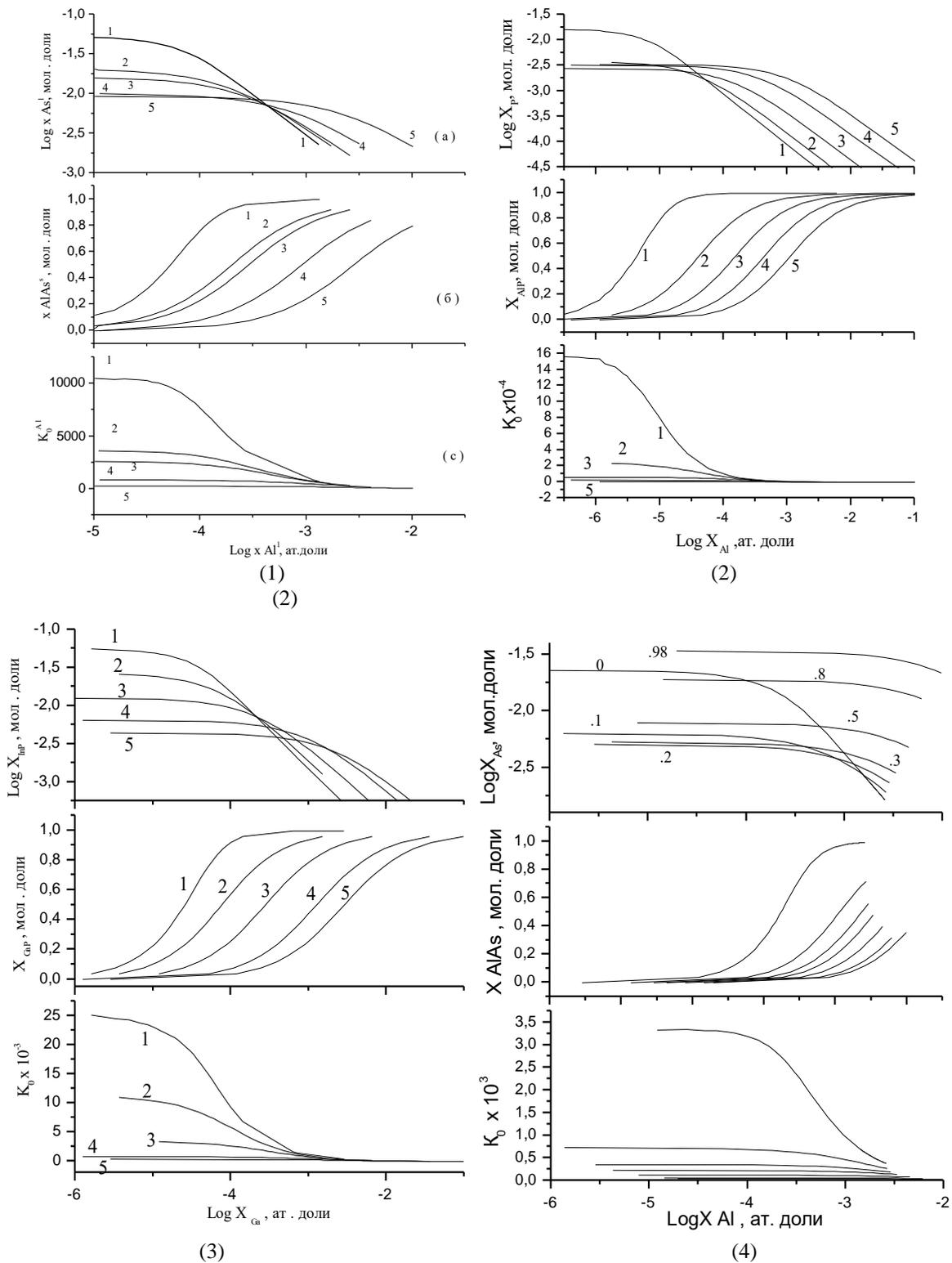
области Al полностью уходит из жидкой фазы за счет объемной кристаллизации.

Этому процессу способствует то, что локальные участки подложки, на которых начинается рост более высокотемпературного компонента (в нашем примере AlAs), растворяются под островками роста и последние под действием архимедовых сил перемещаются в объем жидкой фазы, играя роль центров кристаллизации. Ситуация меняется когда состав жидкой фазы для выращивания соответствует области справа от точки пересечения изотерм ликвидуса. В этой области в конкуренции между растворением и ростом последний выигрывает, что проявляется в образовании на поверхности подложки непрерывного слоя арсенида алюминия и локализации областей растворения. Формирующаяся в этих условиях монокристаллическая матрица отделяется от подложки по всей поверхности за счет образования металлической прослойки при растворении подложки оловом. Растворению подложки способствует то, что в прилежащем к ней слое жидкая фаза обогащается галлием, дополнительно увеличивая растворимость подложки в соответствии с ходом изотерм ликвидуса для разных концентраций галлия. Т.о. по виду диаграммы ликвидуса можно судить о возможности отделяемого роста;

б) из сравнения изотерм солидуса (рисунок 1,б) можно видеть, что концентрация Al в жидкой фазе, находящейся в равновесии с твердым AlAs, сильно зависит от соотношения  $X_{Sn} / X_{Ga}$ . Для чистых Ga и Sn растворителей она отличается примерно в 15 раз для 1000K. Таким образом, кристаллизация широкозонного твердого раствора AlGaAs из Sn растворителя протекает при существенно более низкой концентрации Al в жидкой фазе, чем в случае Ga (кривые 1 и 5, соответственно). Этот факт необходимо иметь в виду при эпитаксиальном выращивании с участием подобных систем, так как условия осуществления контакта арсенид галлиевой подложки с ростовым раствором, содержащим столь малые количества Al, могут существенно влиять на процесс релаксации межфазной границы и последующую кристаллизацию твердого раствора. Совместное рассмотрение изотерм солидуса и ликвидуса показывает, что для роста отделяемых пленок используются составы жидкой фазы находящиеся в равновесии с практически чистым высокотемпературным бинарным соединением. Если состав равновесной твердой фазы представляет собой твердый раствор отделяемый рост может не происходить. Так для системы Sn-Al-Ga-As (рис.1(2)) отделяемый рост пленок наблюдался для концентрации алюминия 0,18 ат.% при содержании галлия в жидкой фазе вплоть до 20 ат.%. Из диаграммы солидуса можно определить, что это соответствует составу первичной твердой фазы  $Al_{0,8}Ga_{0,2}As$ . Для системы Bi-Al-Ga-As (рис.1(4)) этот эффект еще заметней. В данной системе экспериментально показано, что рост отделяемых пленок прекращается при введении в жидкую фазу свыше 1ат.% Ga. Обращаясь к диаграмме солидуса этой системы можно убедиться, что с увеличением концентрации Ga происходит очень резкое изменение равновесного состава твердого раствора (для концентрации Ga 10ат.% и концентрации Al 0,1ат.% равновесная твердая фаза имеет состав  $Al_{0,6}Ga_{0,4}As$ ). Приведенные аргументы согласуются со сделанным в [5] выводом о том, что отделяемый рост должен наблюдаться в системах с большим различием температуры плавления и теплоты атомизации бинарных полупроводников, образующих тройные твердые растворы.

в) коэффициент распределения Al (рисунок 1,в) также сильно зависит от состава жидкой фазы. Он падает с ростом содержания Al и Ga. Рост коэффициента распределения Al с понижением его концентрации в жидкой фазе в существенной степени стабилизирует состав кристаллизующегося твердого раствора вблизи высокотемпературного бинарного соединения. Особенно сильно этот эффект проявляется при высокой концентрации Sn, когда начало области кристаллизации AlAs соответствует существенно более низкой концентрации Al, чем это имеет место для растворов богатых Ga. Поэтому высокое значение коэффициента распределения элемента, образующего более высокотемпературную твердую фазу также можно считать признаком роста отделяемых пленок.

Таким образом, полученные результаты позволяют прогнозировать отделяемый рост нанометровых монокристаллических пленок соединений  $A^3B^5$  путем анализа фазового равновесия в различных твердо-жидкофазных системах.



Концентрация Ga (1,2,4) или In (3) в жидкой фазе (ат.доли): 1-0.0; 2-0.14; 3-0.2; 4-0.5; 5- 1.0

Рис. 1. Изотермы ликвидуса (а), солидуса (б) и коэффициента распределения (в) Al(1,2,4) или Ga(3) в системах Sn-Al-Ga-P(1), Sn-Al-Ga-As(2), Sn-Ga-In-P(3) и Bi-Al-Ga-As (4)

## **Литература**

1. Panish M.B. Phase equilibria in the system Al-Ga-As-Sn and electrical properties of Sn-doped liquid phase epitaxial  $Al_xGa_{1-x}As$  // J.Appl.Phys., Vol.44, N.6, 1973.- P.2667-2675
2. Antoschenko V.S., Taurbaev T.I. Separated growth of monocrystalline films in the system Sn-Ga-Al-As // Abstr. 1-st Int.Conf. on Epitaxial Cryst. Growth. April 1-7. 1990. Budapest, Hungary, 1990.- P.411-413.
3. Антощенко В.С., Таурбаев Т.И., Байганатова Ш.Б. Изучение формирования свободно расположенных пленок арсенида галлия в условиях раствор-расплавной кристаллизации // Вестник КазНУ, сер.Физическая.- №1(19), 2005.- С.70-75
4. Antoschnko V.S., Taurbaev T.I. Skirnevskaya E.V. Formation peculiarities of III-V heterostructures by free film technology // 25th Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces (PCSI-25), Salt Lake City, Utah 18-22 Jan. 1998, Abstr. 1998.- P.89
5. Антощенко В.С., Лаврищев О.А. Перспективы создания оптоэлектронных гетероструктур методом псевдоморфной кристаллизации// - Сб. трудов 5-ой Международной конференции «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование» Казахстан, Алматы, 9-12 октября 2007.- С.125

## **ЕРІТІНДІДЕН АЛЫНАТЫН А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> БАЙЛАНЫСТАРЫНЫҢ ЕРКІН ОРНАЛАСҚАН НАНОМЕТРЛІК ПЛЕНКАЛАРЫНЫҢ КРИСТАЛДАНУЫНЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ**

**В.С. Антощенко, О.А. Лаврищев, Ю.В. Францев**

А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> байланысы негізінде төрттік жүйе фазалық қалыптасудың талдауы жүргізілді, олар негізгі компонент ретінде Sn және Bi -ден тұрады. Ликвидус пен солидус изотермдерінің жолы осы байланыстардың бос наноөлшемді пленкасының кристалдану мүмкіндігін анықтады.

## **THERMODYNAMIC PECULIARITIES OF III-V COMPOUNDS FREE STANDING NANOMETER FILMS CRYSTALLIZATION BY SOLUTION TECHNIQUE**

**V. S. Antoschenko, O.A. Lavrishev, Yu.V. Francev**

The phase balance analysis of quaternary systems on the basis of III-V compounds containing Sn or Bi as a main component is carried out. It is shown, that the course of liquidus and solidus isotherms defines possibility of III-V free-standing nanometer films crystallisation.