

УДК 541.121.34:537.722:536.782

ХИМИЯ

А. Н. КРЕСТОВНИКОВ, Е. М. СОЛОПАЙ, В. Б. УФИМЦЕВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ InAs — GaAs

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 9 VI 1972)

В настоящее время установлено, что большинство полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов (^{1, 2}). При этом для таких растворов или соблюдается закон Вегарда, или отклонения от него весьма незначительны. Учитывая это, можно считать, что

$$a = a_1^0 N_1 + a_2^0 N_2,$$

где a — параметр решетки твердого раствора, a_1^0 , a_2^0 и N_1 , N_2 — параметры решетки и молярные доли соответствующих компонентов.

Переходя к молярным объемам, будем иметь

$$v = v_1^0 N_1 + v_2^0 N_2.$$

Отсюда изменение объема при образовании раствора

$$\Delta v^{см} = 0,$$

и в первом приближении можно предполагать, что такой раствор является идеальным (совершенным), для которого должны выполняться следующие требования: $\Delta H^{см} = 0$, $\Delta S^{см} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$, где $\Delta H^{см}$ и $\Delta S^{см}$ — изменение энтальпии и энтропии при образовании раствора.

Термодинамический анализ диаграмм состояния типа $A^{III}B^V - A^{III}B^V$ проводился в работах (³⁻⁵). При этом авторы использовали уравнения кривых фазового равновесия, выведенные в приближении регулярных растворов, для бинарных систем (⁶). Вычисленные по этим уравнениям значения энергии смешения (V) лежат для большинства систем $A^{III}B^V - A^{III}B^V$ в интервале 2000—5000 кал/моль и имеют положительный знак, что позволяет предположить наличие положительного отклонения от идеальных растворов, учитывая, что для регулярных растворов

$$\Delta H^{см} = \Delta G^{изб} \approx VN_1N_2,$$

где $\Delta G^{изб}$ — интегральная избыточная свободная энергия Гиббса, V — энергия смешения (величина, не зависящая от концентрации). Однако такой подход, позволяя аналитически описать линии фазового равновесия, не дает возможности однозначно судить о типе раствора, так как кристаллическая решетка твердого раствора $A^{III}B^V - A^{III}B^V$ (с общим элементом пятой группы) состоит из двух подрешеток — катионной, узлы которой заняты атомами элемента A^{III} , и анионной, содержащей только атомы элемента B^V . В таких растворах парциальные молярные характеристики компонента B^V не зависят от его концентрации (она постоянна и равна 50 ат. %), а зависят от соотношения между элементами третьей группы. Поэтому для полного описания характера взаимодействия компонентов в твердых растворах типа $A^{III}B^V - A^{III}B^V$ необходимы прямые термодинамические исследования.

Рис. 1. Зависимости э.д.с. от температуры для сплавов: 1—76 мол.% InAs, 2—90 мол.% InAs, 3—InAs

Рис. 2. Зависимости э.д.с. от температуры для сплавов: 1—GaAs, 2—90 мол.% GaAs, 3—80 мол.% GaAs, 4—70 мол.% GaAs

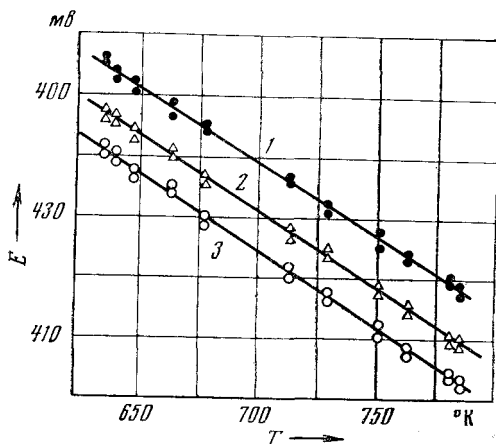


Рис. 1

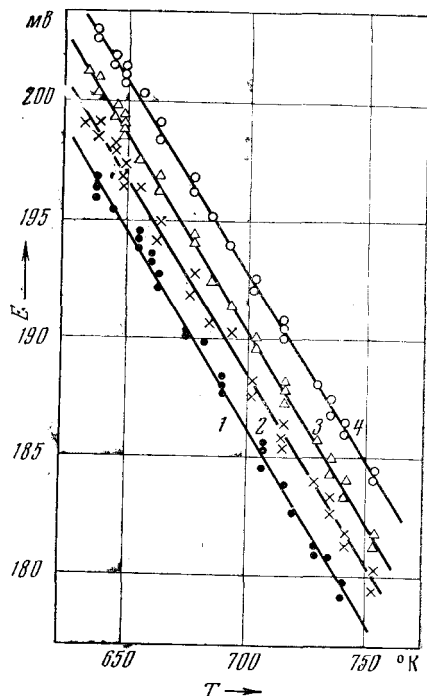
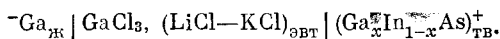


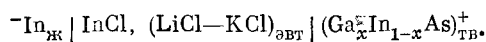
Рис. 2

В данной работе было проведено исследование термодинамических свойств твердых растворов InAs — GaAs методом э.д.с. (7). При этом авторы учитывали, что использование этого метода в обычном варианте с жидким электролитом в H-образных ячейках (8–10) при близких значениях электродных потенциалов (In — 0,83 в, Ga — 0,88 в) не позволяет провести измерения во всем интервале составов. Поэтому измерение э.д.с. приводилось в гальванических элементах, собранных по следующим схемам.

Для сплавов, содержащих 70, 80 и 90 мол.% GaAs,



Для сплавов, содержащих 76 и 90 мол.% InAs,



Предполагалось, что в сплавах, лежащих близко к ординатам соединений, где концентрация и активность одного из компонентов значительно больше таковых для второго, становится возможным преимущественный переход в раствор ионов одного вида.

Методика измерения и конструкции ячейки принципиально не отличались от ранее применявшихся при измерении э.д.с. соединений InAs и GaAs (9, 10) за исключением того, что электрод-металл помещался в отдельный сосуд, сообщающийся с общим объемом ячейки отверстием $d = 1-1,5$ мм; в этот же сосуд добавлялась и соль потенциалообразующего иона. Электрод-сплав находился в основном объеме ячейки.

Твердые растворы InAs — GaAs были получены методом зонного выравнивания во встречных направлениях, а состав растворов определялся методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа.

Результаты измерения температурной зависимости э.д.с. для твердых растворов InAs — GaAs представлены на рис. 1 и 2. Экспериментальные данные обрабатывались методом наименьших квадратов; доверительные

Таблица 1

Коэффициенты уравнений температурной зависимости э.д.с. гальванических элементов на основе твердых растворов InAs — GaAs; $E = (aT + b) \pm \delta$

Концентрация GaAs, мол. %	Температурный интервал измерений, °C	$-a$	b	δ
100	365—468	$(0,1660 \pm 0,0032)$	$302,43 \pm 5,43$	$\pm 1,6$
90	363—480	$(0,1642 \pm 0,0009)$	$303,37 \pm 2,00$	$\pm 0,61$
80	363—480	$(0,1637 \pm 0,0032)$	$304,92 \pm 2,19$	$\pm 0,67$
70	363—480	$(0,1619 \pm 0,0008)$	$306,03 \pm 1,181$	$\pm 0,56$
24	362—512	$(0,2446 \pm 0,0068)$	$610,48 \pm 4,86$	$\pm 1,77$
10	362—512	$(0,2482 \pm 0,0060)$	$604,84 \pm 4,35$	$\pm 1,58$
0 (InAs)	362—512	$(0,2521 \pm 0,0019)$	$601,20 \pm 3,92$	$\pm 1,43$

Таблица 2

Расчетные парциальные молярные характеристики компонентов системы InAs — GaAs

Концентрация GaAs, мол. %	$\overline{\Delta G}_{GaAs}^{CM}$	$\overline{\Delta H}_{GaAs}^{CM}$	$\overline{\Delta S}_{GaAs}^{CM}$	$\overline{\Delta G}_{GaAs}^{H36}$	γ_{GaAs}	$\overline{\Delta G}_{InAs}^{CM}$	$\overline{\Delta H}_{InAs}^{CM}$	$\overline{\Delta S}_{InAs}^{CM}$	$\overline{\Delta G}_{InAs}^{H36}$	γ_{InAs}
90	150	70	0,120	15	1,01	2960	1620	1,91	240	1,20
80	290	180	0,160	30	1,02	2400	1110	1,39	140	1,10
70	450	250	0,280	50	1,04	1600	890	1,02	70	1,05
24	—	—	—	—	—	340	220	0,17	40	1,03
10	—	—	—	—	—	150	90	0,090	15	1,01

* Выражено в кал/моль.

интервалы уравнения $E = aT + b$ определялись с помощью критерия Стьюдента по отклонениям и квадратам отклонений экспериментальных точек от расчетных.

В табл. 1 приведены коэффициенты уравнений температурной зависимости э.д.с. соединений и сплавов по данным настоящей работы и работ (9, 10).

Значение энтальпии образования InAs, полученное из данных настоящей работы $\Delta H_{298} = 12,82$ ккал/моль, ближе к данным calorиметрических исследований (11) $\Delta H_{298}^0 = 14,8$ ккал/моль и потому предпочтительнее.

Из данных температурной зависимости э.д.с. сплавов и соединений были рассчитаны парциальные молярные свободные энергии, теплоты и энтропии смешения по уравнениям:

$$\Delta \overline{G}_2^{CM} = -z_2 F [(a - a^0) T + (b - b^0)] \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta \overline{H}_2^{CM} = \frac{\partial (\Delta \overline{G}_2^{CM} / T)}{\partial (1/T)} = -z_2 F (b - b^0) \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta \overline{S}_2^{CM} = -\frac{\partial \Delta \overline{G}_2^{CM}}{\partial T} = z_2 F (a - a^0) \text{ кал/моль} \cdot \text{град,}$$

где a, b — коэффициенты уравнений температурной зависимости э.д.с. сплавов, a^0, b^0 — коэффициенты уравнений температурной зависимости э.д.с. соединений.

В табл. 2 приведены парциальные молярные характеристики первого и второго компонентов системы InAs—GaAs для температуры 700° К. Расчет парциальных характеристик второго компонента по уравнению Гиббса —

Дюгема в данном случае связан со значительной ошибкой из-за отсутствия экспериментальных значений для широкой области концентраций. Поэтому для качественной оценки таких данных расчеты произведены только для сплавов, обогащенных арсенидом галлия.

Как можно видеть, твердые растворы $\text{InAs} - \text{GaAs}$ характеризуются незначительным положительным отклонением, связанным с существенным понижением энтропии при образовании раствора. В то же время различие в знаке и величине значений $\Delta \bar{H}^{\text{см}}$ и $\Delta \bar{G}^{\text{изб}}$ показывает, что данные растворы не могут быть отнесены к регулярным.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
31 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Горюнова, Химия алмазоподобных полупроводниковых, Л., 1963.
² Сборн. Полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (под ред. Р. Виллардсона и Х. Гэригга), 1967. ³ Г. В. Никитина, В. Н. Романенко, Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 6, 156 (1964). ⁴ В. В. Раков, В. Б. Уфимцев, ЖФХ, 43, 493 (1969). ⁵ В. Б. Уфимцев, В. П. Шумилин и др., ДАН, 193, 602 (1970). ⁶ Д. С. Каменецкая, Сборн. Проблемы металловедения и физики металлов, 1949, стр. 113. ⁷ Я. И. Герасимов, ЖФХ, 41, 2441 (1967). ⁸ А. С. Аббасов, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, ДАН, 156, № 4, 118 (1964). ⁹ А. С. Аббасов, Кандидатская диссертация МГУ, 1964. ¹⁰ А. Н. Крестовников, В. Б. Уфимцев, Е. М. Солопай, ЖФХ, 45, 10 (1971).