

- [3] Hirabayashi K., Kasawagusa-shi H. - Jap.J. Appl. Phys., 1986, N 5, p. 711-713.
- [4] Свечников С.В., Власенко Н.А., Завьялова Л.В., Савин А.К. - ЖТФ, 1985, № 12, с. 2406-2408.
- [5] Дяденко А.И., Кононец Я.Ф., Рахлин М.Я., Родионов В.Е. - Уч. зап. ТГУ, 1987, вып. 779, с. 61-70.
- [6] Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саломатин Б.А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.

Поступило в Редакцию
11 мая 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 18 26 сентября 1988 г.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $Ga-Sb-Bi$

Ю.Ф. Бирюлин, В.П. Гермогенов,
О.М. Ивлева, С.Г. Конников,
Я.И. Отман, В.В. Третьяков,
В.В. Чалдышев, Ю.В. Шмарцев,
В.А. Шultzбах, Л.Е. Эпиктетова

В настоящее время твердые растворы соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ на основе атомов третьего-пятого периодов таблицы Д.И. Менделеева детально исследуются и широко используются в оптоэлектронике. Что касается соединений с участием более тяжелого элемента Y группы - висмута, то известно, что висмут обладает малой ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) растворимостью в фосфидах и арсенидах галлия и индия [1-3]. Относительно высокая растворимость висмута наблюдается в антимониде индия ($\sim 1.5 \text{ ат.}\%$), однако в этом соединении значительная часть ($\sim 15\%$) висмута находится в междоузлиях [4]. В работе [5] исследовались слои антимонида галлия, выращенные методом жидкофазной эпитаксии из расплава висмута. Максимальное содержание висмута в таких слоях составляло $8.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Растворимость $GaSb$ в расплаве висмута исследовалась ранее в [6].

В данной работе экспериментально исследована фазовая диаграмма системы $Ga-Sb-Bi$ и особенности легирования висмутом эпитаксиальных слоев $GaSb$, выращенных из смешанных галлий-висмутовых растворов-расплавов.

Эпитаксиальные слои $GaSb:Bi$ выращивались на подложках нелегированного антимонида галлия с ориентацией (100) при охлаждении насыщенных растворов-расплавов галлий-сурьма-висмут в интервале $470-450 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $0.3-0.4 \text{ град/мин}$.

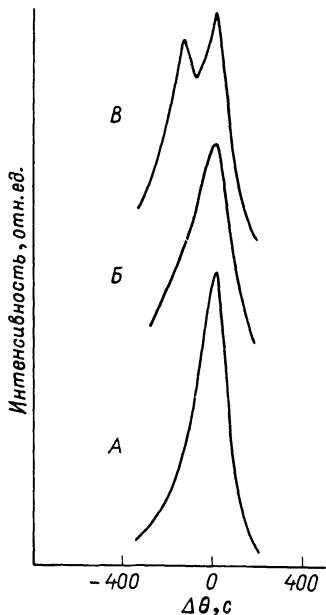
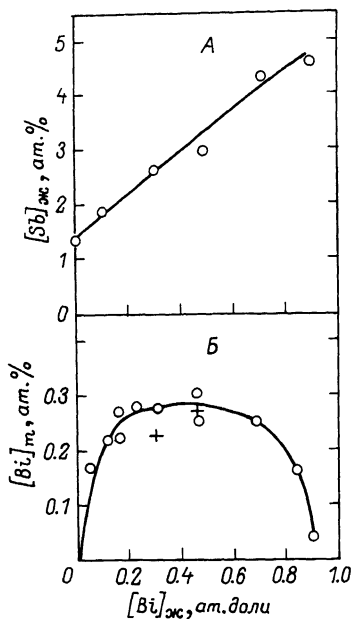


Рис. 1. Изотермы ликвидуса (а) и солидуса (б) системы $Ga-Sb-Bi$ при $450\text{ }^{\circ}C$. Крестики - расчет $[Bi]_T$ по рассогласованию постоянных решетки подложки $GaSb$ и эпитаксиального слоя $GaSb_{1-x}Bi_x$.

Рис. 2. Рентгеновские кривые качания от плоскости (711) для эпитаксиальных слоев $GaSb:Bi$, выращенных из растворов-расплавов с содержанием висмута: а - 0, б - 0.83 ат. доли, в - 0.30 ат. доли.

На рис. 1,а приведена изотерма ликвидуса системы $Ga-Sb-Bi$ для $450\text{ }^{\circ}C$, определенная экспериментально по растворимости $GaSb$ в галлий-висмутовых расплавах. Из рисунка видно, что при увеличении содержания висмута в раствор-расплаве равновесная концентрация сурьмы в нем монотонно возрастает. Вновь полученная растворимость $GaSb$ в чисто висмутовом расплаве согласуется с данными [6]. Следует отметить, что изменение растворимости сурьмы в зависимости от состава растворителя существенно отличается от аналогичной зависимости для растворимости мышьяка [7] и фосфора [2] в галлий-висмутовых расплавах. Характер кривой ликвидуса (рис. 1,а) отличается и от фазовых диаграмм для систем $Ga-As-Sb$ [8], $In-P-Sb$ [9] и т.п., в которых введение в раствор-расплав тяжелого элемента $У$ группы вызывает уменьшение растворимости более легкого элемента $У$ группы. Причина аномального вида кривой ликвидуса (рис. 1,а), по-видимому, кроется в особенности взаимодействия сурьмы и висмута, образующих, как известно, непрерывный ряд твердых растворов [10].

Определенная методом рентгеноспектрального микроанализа зависимость концентрации висмута в слоях $[Bi]_T$ от его содержания в жидкой фазе $[Bi]_{ж}$ существенно немонотонна (рис. 1,б, точки). При введении висмута в жидкую фазу в относительно небольших концентрациях его содержание в эпитаксиальных слоях возрастает. Максимальная величина $[Bi]_T$ при использованной нами температуре эпитаксии составляет ~ 0.3 ат. % ($1.1 \cdot 10^{20}$ см⁻³) и достигается при $[Bi]_{ж} \approx 0.47$ ат. доли. При большем содержании висмута в растворе-расплаве его концентрация в твердой фазе уменьшается, и для слоев, выращенных из чисто висмутовых расплавов, содержащих галлий и сурьму в стехиометрическом соотношении, не превышает 0.05 ат. % ($1.8 \cdot 10^{19}$ см⁻³). Подобный (рис. 1,б) вид кривых солидуса типичен для твердых растворов на основе соединений $A^IV B^V$ [8, 9].

Наличие висмута в твердой фазе было зафиксировано нами также по смещению спектра низкотемпературной фотолюминесценции в длинноволновую сторону. Подобный эффект наблюдался ранее в [5].

Немонотонный характер изотермы солидуса качественно подтверждается независимыми масс-спектрометрическими исследованиями. При нагреве образцов в вакууме до 300–470 °С максимальная амплитуда масспика ионов висмута $Bi^+ <209>$, испаряющихся с поверхности, наблюдалась для эпитаксиальных слоев, выращенных из растворов-расплавов с $[Bi]_{ж} \approx 0.5$ ат. доли, и была в 5–7 раз выше, чем слоев, выращенных из чисто висмутовых расплавов. Интересно отметить, что при одинаковой амплитуде масс-пиков галлия $Ga^+ <69.71>$ во всех образцах увеличение амплитуды масспика висмута сопровождалось небольшим увеличением масс-пиков ионов $Sb^+ <121, 123>$, что, возможно, свидетельствует о некотором увеличении давления паров сурьмы при легировании висмутом.

На рис. 2 приведены полученные на рентгеновском двухкристальном спектрометре кривые качания от плоскости (711) для образцов, выращенных из растворов-расплавов: галлиевого, не содержащего висмут (а); и содержащих висмут в концентрациях 0.83 ат. доли (б) и 0.30 ат. доли (в). Изменение формы кривой качания также соответствует данным рентгеноспектрального микроанализа. При относительно малом содержании висмута в эпитаксиальном слое $[Bi]_T \approx 0.15$ ат. % (рис. 2,б) на кривой качания наблюдается лишь один пик, а при $[Bi]_T$, близком к предельно возможному для данной температуры эпитаксии 0.3 ат. % (рис. 2, в), четко разрешаются два пика, соответствующих различным постоянным решетки подложки и эпитаксиального слоя. Установлено, что эпитаксиальный слой имеет большую постоянную решетки, чем подложка $GaSb$.

Наличие двух отдельных пиков на кривых качания позволяет определить постоянную решетки эпитаксиального слоя в предположении о чисто упругой деформации решетки. Используя правило Ве-гарда и известные тетраэдрические радиусы Ga , Sb и Bi [11], по величине постоянной решетки эпитаксиального слоя можно оценить содержание висмута в твердой фазе при его вхождении в анионную и катионную подрешетку. Результаты расчета, выполненного в предпо-

ложении, что висмут замещает сурьму, показаны на рис. 1,6 (крестики). Видно, что полученные значения $[Bi]_T$ хорошо согласуются с данными рентгеноспектрального микроанализа. Для случая замещения висмутом галлия аналогичный расчет для тех же образцов дает значения $[Bi]_T$, более чем в два раза ниже истинных.

Таким образом, можно заключить, что легирование антимионида галлия висмутом в процессе жидкофазной эпитаксии приводит к образованию твердых растворов изовалентного замещения $GaSb_{1-x}Bi_x$. Внедрение висмута в междоузлия, по-видимому, не происходит вследствие меньшего размера тетраэдрических пор в $GaSb$ по сравнению с $InSb$. Как и следовало ожидать из простого сравнения атомных радиусов анионов, растворимость висмута в $GaSb$ выше, чем в $GaAs$ и GaP . Однако максимальная величина $[Bi]_T$ в антимиониде галлия существенно меньше соответствующего значения для антимионида индия [4]. Это явление, по-видимому, связано с качественно различным характером межатомного взаимодействия $Ga-Bi$ по сравнению с $In-Bi$ поскольку в системе $Ga-Bi$ не обнаружено образования соединений, подобных $InBi$ или In_2Bi [4].

Л и т е р а т у р а

- [1] Акчурин Р.Х., Лединь Као, Нишанов Д.Н., Фистуль В.И. - Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы, 1986, т. 22, № 1, с. 9-12.
- [2] Jordan A.S. - Met. Trans. B., 1976, v. 7, N 6, p. 191-202.
- [3] Berding M.A., Sher A., Chen A.-B., Miller W.E. - J. Appl. Phys., 1988, v. 63, N 1, p. 107-115.
- [4] Акчурин Р.Х., Зиновьев В.Г., Уфимцев В.Б., Бублик В.Т., Морозов А.Н. - ФТП, 1982, т. 16, в. 2, с. 202-206.
- [5] Зиновьев В.Г., Моргун А.И., Уфимцев В.Б., Аршавский А.Н. - ФТП, 1986, т. 20, в. 2, с. 337-339.
- [6] Голубев Л.В., Хачатурян О.А., Шмарцев Ю.В. - Электрон. техн., сер. Материалы, 1972, в. 5, с. 156-158.
- [7] Якушева Н.А., Чикичев С.И. - Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы, 1987, т. 23, № 10, с. 1607-1609.
- [8] Nahory R.E., Pollack M.A., De Winter J.C., Williams K.M. - J. Appl. Phys., 1977, v. 48, N 4, p. 1607-1614.
- [9] Бирюлин Ю.Ф., Воробьева В.В., Голубев Л.В., Новиков С.В., Чалдышев В.В., Чернева Т.В., Шмарцев Ю.В. - Письма в ЖТФ, 1987, т. 13, в. 3, с. 188-191.

[10] Хансен М., Андерко Л. Структура двойных сплавов. М., т. 1, 1962.

[11] Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: 1967. 487 с.

Поступило в Редакцию
1 июля 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 18

26 сентября 1988 г.

ВЛИЯНИЕ БЛОКИРОВКИ ДИСЛОКАЦИЙ В ГЛУБОКИХ ДОЛИНАХ ПАЙЕРЛСА НА ХРУПКОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $TiAl$

В.А. Гринберг

В данном сообщении предложено новое объяснение хрупкости интерметаллида $TiAl$ на основе представлений о многодолинном рельефе Пайерлса, развитых в [1].

1. Анизотропия распределения зарядовой плотности [2] проявляется в образовании направленных связей между атомами Ti вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, перпендикулярных оси C . Вследствие этого рельеф Пайерлса в зависимости от направления оси дислокации имеет долины разной глубины. Можно показать, что дислокация попадет в глубокую долину, когда выстраивается вдоль направления, перпендикулярного плоскостям, заполненным одноименными атомами. В этом случае реализуется ситуация, близкая к ковалентным кристаллам, и напряжение Пайерлса, как в полупроводниках [3], будет высоким. При скольжении по $\{111\}$ выделенными направлениями оси дислокации являются: $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$... Будучи параллельной одному из выделенных направлений, ось дислокации совпадает то с рядом $Ti-Ti$, то с рядом $Al-Al$. Соответственно рельеф Пайерлса будет двудолинным. Но существенным является не различие в глубине этих долин, а то, что они значительно глубже, чем долины Пайерлса для других направлений оси дислокации, когда реализуется ситуация обычного металлического сплава.

2. Вследствие присущей интерметаллиду $TiAl$ зависимости глубины долин Пайерлса от направления, подвижные дислокации можно условно разделить на два семейства. Дислокации первого семейства с осями, параллельными выделенным направлениям, далее называемые дислокациями g' -типа, имеют малую, порядка трансляции решетки, длину свободного пробега. Попадая в глубокие долины, они превращаются в заблокированные дислокации S -типа. Пока нет еще данных, чтобы установить, с каким из выделенных направлений связан механизм $g' \rightarrow S$ блокировки дислокаций. Остальные дислокации (g -типа), образующие второе семейство, имеют существенно большую длину свободного пробега, которая зависит от температуры.