

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи  
"Для служебного пользования"  
экз. № 00052

ПАШКОВА Ольга Николаевна

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

*Cd - Ga - As* и *Cd - In - P*

( 02.00.04 -- физическая химия )

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1987 г.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова АН СССР

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор ЛАЗАРЕВ В.Б.  
кандидат химических наук МАРЕНКИН С.Ф.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, ДОЛГИНОВ Л.М. (ГИРЕДМЕТ)  
кандидат химических наук КОВАЛЕВА И.С. (ИОНХ АН СССР)

Ведущее предприятие:

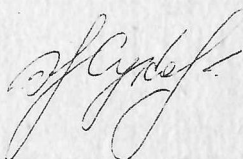
Московский Государственный университет, химический  
факультет

Защита состоится "18" июня 1987 г. в 10 часов  
на заседании Специализированного Совета К 002.37.02 по химии  
и технологии неорганических веществ по присуждению ученой сте-  
пени кандидата химических наук при Институте общей и неоргани-  
ческой химии им. Н.С.Курнакова АН СССР ( П17071, Москва, Ленин-  
ский просп. 31 ).

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря  
ИОНХ АН СССР

Автореферат разослан "18" июня 1987 г.

Ученый секретарь  
Специализированного Совета  
кандидат химических наук

 Э.Г.ЖУКОВ

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полупроводниковые соединения группы  $A^{III}B^V$  находят широкое применение в электронной технике. На основе этих соединений создано значительное количество различных полупроводниковых приборов, таких как инжекционные лазеры, светодиоды, приемники ИК излучения и т.д. /1/. Для изготовления этих приборов необходимо создавать электронно-дырочные переходы. Дырочный тип проводимости в полупроводниках получают путем введения акцепторной примеси. Основными акцепторными примесями в полупроводниках группы  $A^{III}B^V$  являются элементы II группы  $Zn$  и  $Cd$ . Однако, использование непосредственно металлов ( $Zn$  или  $Cd$ ) в качестве источников диффузии часто приводит к деградации поверхности полупроводников, что существенно нарушает качество электронно-дырочного перехода. Для выбора оптимальных условий легирования (температуры и состава лигатуры) важно знание диаграммы состояния соответствующей тройной системы /2/.

Анализ литературы показывает недостаточность и противоречивость данных по взаимодействию полупроводниковых соединений группы  $A^{III}B^V$  с акцепторными примесями. В частности, отсутствуют данные по взаимодействию  $GaAs$  и  $InP$  с  $Cd$ . Кроме того существуют значительные расхождения о характере взаимодействия  $Zn$  с  $GaAs$ . В работе /3/ разрез  $Zn-GaAs$  рассматривают как эвтектический. Однако, дальнейшие исследования /4/ показывают, что при температурах выше  $400^{\circ}C$  между  $Zn$  и  $GaAs$  происходит взаимодействие с образованием соединения  $Zn_3As_2$ . Исследования диффузии  $Zn$  и  $Cd$  в  $GaAs$  и  $InP$  обнаруживают существенное различие в их поведении, в частности, "аномалия" концентрационного распределения  $Zn$  в  $GaAs$  связывается с возможным образованием соединения  $Zn_3As_2$ . В то же время отсутствие экспериментальных данных по тройным системам  $Cd-Ga-As$  и  $Cd-In-P$  не позволяет сделать окончательные выводы о том, что различия в диффузии  $Zn$  и  $Cd$  связаны с различным характером их взаимодействия с соединениями группы  $A^{III}B^V$ . Для интерпретации диффузионных явлений необходимо знание не только условий проведения диффузии, но и реального источника диффузии, который в данном случае представляет собой тройную равновесную смесь или приближается к ней.

Целью работы является термодинамический расчёт равновесных составов конденсированных и газовой фаз в тройных системах  $Zn$  или  $Cd-Ga-As$ ,  $Zn$  или  $Cd-In-P$  и эксперимен-

тальное исследование фазовых равновесий в тройных системах  $Cd-Ga-As$  и  $Cd-In-P$ . Разработка методики изготовления источников акцепторной примеси для легирования фосфида индия.

Научная новизна. В интервале температур 300 - 1300°C проведен термодинамический расчёт равновесных составов конденсированных и газовой фаз в тройных системах  $Zn$  или  $Cd-Ga-As$ ,  $Zn$  или  $Cd-In-P$ , который показал, что в разрезах  $(Zn \text{ или } Cd)_3B_2 - A^{III}B^V$  и  $(Zn \text{ или } Cd)_2B_2 - A^{III}B^V$  наиболее вероятен эвтектический характер взаимодействия. Основное различие в данных тройных системах заключается в характере взаимодействия по разрезам  $Zn-A^{III}B^V$  и  $Cd-A^{III}B^V$ . В первом случае термодинамически возможно образование соединений  $Zn_3B_2^V$ , во втором случае соединения  $Cd_3B_2^V$  не образуются.

Экспериментально, методами физико-химического анализа проведено исследование фазовых равновесий в тройных системах  $Cd-Ga-As$  и  $Cd-In-P$ , построена поверхность ликвидуса этих систем и изучен характер взаимодействия по разрезам  $Cd-Ga-As$ ,  $Cd_3As_2-GaAs$ ,  $CdAs_2-GaAs$  и  $Cd-In-P$ ,  $Cd_3P_2-InP$ ,  $CdP_2-InP$ ,  $CdP_4-InP$ . Полученные данные подтвердили достоверность термодинамического расчёта. Образования тройных соединений в системах  $Cd-Ga-As$  и  $Cd-In-P$  обнаружено не было.

Практическая ценность. Анализ исследованных тройных систем  $Cd-Ga-As$ ,  $Cd-In-P$  позволил дать практические рекомендации по выбору составов источников диффузии акцепторной примеси в арсенид галлия и фосфид индия. Разработана методика изготовления источника акцепторной примеси для фосфида индия и организовано его полупромышленное производство.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамического расчёта равновесных составов конденсированных и газовой фаз тройных систем  $Zn$  или  $Cd-Ga-As$  и  $Zn$  или  $Cd-In-P$ .

2. Данные экспериментальных исследований тройных систем  $Cd-Ga-As$  и  $Cd-In-P$ .

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены на конференциях молодых ученых и научных сотрудников ИОНХ АН СССР (1985, 1986 г.г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 научные работы и получено I положительное решение по заявке на изобре-



ние.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 138 страницах, содержит 52 рисунка и 28 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 104 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, цель, научная новизна и практическая ценность работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор литературных данных по диаграммам состояния тройных систем  $Zn-A^{III}-B^V$  и  $Cd-A^{III}-B^V$ , где  $A^{III}-Ga, In, B^V-P, As$ . Литературные данные по характеру взаимодействия полупроводниковых соединений группы  $A^{III}B^V$  с акцепторными примесями  $Zn$  и  $Cd$  являются недостаточными и противоречивыми. Так например, характер взаимодействия  $Zn$  с  $GaAs$  вначале определили как эвтектический. Однако, дальнейшие исследования показали, что при температурах выше  $400^\circ C$  между  $Zn$  и  $GaAs$  происходит взаимодействие с образованием  $Zn_3As_2$ . Анализ литературных данных позволил выбрать объекты и определить задачи исследования.

Во второй главе изложены методики физико-химических исследований образцов изучаемых тройных систем. Описаны методики получения монокристаллов  $Cd_3As_2$ ,  $CdAs_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $CdP_2$ ,  $CdP_4$ , которые были использованы в качестве исходных компонентов при изучении тройных систем  $Cd-Ga-As$  и  $Cd-In-P$ . Процесс получения монокристаллов состоял из двух этапов: первый - синтез соединений, второй - рост кристаллов. Соединения синтезировали непосредственным сплавлением соответствующих компонентов особой степени чистоты с общим содержанием примесей менее  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  вес.%. Синтезированное вещество очищали методом вакуумной сублимации. В качестве основного метода получения монокристаллов  $Cd_3As_2$ ,  $CdAs_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $CdP_2$ ,  $CdP_4$  использован метод выращивания из газовой фазы в закрытом объеме. Монокристаллы соответствующих соединений в зависимости от условий роста были получены в виде иголок, пластин и объемных по форме ампулы.

Физико-химические исследования образцов тройных систем проводили с применением комплекса методов ( дифференциально -

термический, рентгенофазовый, микроструктурный и химический анализы, а также измерение микротвердости). Дифференциально-термический анализ выполняли с помощью программно-нагревательного устройства ПРТ - 1000 М, а функциональную зависимость  $T = F(\Delta T)$  кривых нагревания и охлаждения на двухкоординатном самописце типа "Endim". Погрешность при измерении температуры тепловых эффектов не превышала  $\pm 1^\circ\text{C}$ . РФА выполняли методом Дебая-Шеррера на рентгеновском дифрактометре "ДРОН - 1". Точность определения фазового состава составляла  $\pm 2\%$ . Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3, калибровку прибора осуществляли на монокристалле  $\text{CaF}_2$  (точность измерения  $\pm 5 \text{ кг/мм}^2$ ). Микроструктуры образцов исследовали на структурном микроанализаторе "Эпиквант". Состав и однородность образцов контролировали с помощью рентгеновского электронного микроанализатора "Camebax", а химический анализ проводили методом люмино-абсорбционной спектроскопии на приборе "Perkin-Elmer-303" (с точностью  $\pm 0,2 \text{ мол.}\%$ ).

В третьей главе приведены результаты термодинамического расчёта равновесных составов конденсированных и газовой фаз в тройных системах  $\text{Zn}$  или  $\text{Cd}-\text{Ga}-\text{As}$ ,  $\text{Zn}$  или  $\text{Cd}-\text{In}-\text{P}$  в интервале температур  $300 - 1300^\circ\text{C}$ . Расчёты были выполнены на ЭВМ ЕС - 1060 по программе, разработанной в МВТУ им. Баумана. Программа основана на прямом использовании термодинамических и термохимических функций индивидуальных веществ, образование которых возможно в исследуемых системах. Методическую основу расчёта составляет использование экстремальных значений термодинамических функций в момент равновесия. Сущность её состоит в отыскании числа молей или парциальных давлений компонентов гетерогенной смеси, минимизирующих значений энергии Гельмгольца при заданном объеме и температуре. Результатом вариационной процедуры является система уравнений, решение которой определяет равновесный состав системы. Необходимые для расчёта термодинамические и термохимические данные индивидуальных компонентов и соединений выбирались из справочников / 5,6 /. Их достоверность проверялась на основе экспериментальных данных по термической диссоциации.

Термодинамический расчёт в тройных системах  $\text{Zn}$  или  $\text{Cd}-\text{Ga}-\text{As}$   $\text{Zn}$  или  $\text{Cd}-\text{In}-\text{P}$  проводили для составов, фигуративные точки которых находятся на триангулирующих разрезах и внутри частных тройных систем. Основные результаты расчёта равновесных составов

конденсированных и газовой фаз в данных тройных системах в интервале температур 300 - 900°C представлены в табл. I, 2. Анализ приведенных данных ( по составу конденсированных фаз ) показывает, что в разрезах  $(Zn \text{ или } Cd)_3 B_2^V - A^III B^V$ ,  $(Zn \text{ или } Cd)_3 B_2^V - A^III B^V$ , где  $A^III = Ga, In, B^V = P, As$  вероятен эвтектический характер взаимодействия. Образование фазы  $(Zn \text{ или } Cd)_3 B_2^V$  выше 700°C в разрезах  $(Zn \text{ или } Cd)_3 B_2^V - A^III B^V$  связано с термической диссоциацией соединения  $(Zn \text{ или } Cd)_3 B_2^V$  по следующей схеме:

$$3 (Zn \text{ или } Cd)_3 B_2^V (гв) \rightleftharpoons (Zn \text{ или } Cd)_3 B_2^V (гв) + B_{4(r)}^V$$

$$B_4^V \rightleftharpoons 2 B_2^V$$

Характер взаимодействия в тройных системах  $Zn - A^III - B^V$  и  $Cd - A^III - B^V$  различен по разрезам  $Zn - A^III B^V$  и  $Cd - A^III B^V$ . В первом случае показана термодинамическая возможность образования фазы  $Zn_3 B_2^V$ , что согласуется с данными работы / 4/. Во втором случае по разрезу  $Cd - A^III B^V$  термодинамический расчёт показывает отсутствие возможности образования соединений  $Cd_3 B_2^V$ .

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования тройной системы  $Cd - Ga - As$  по следующим разрезам:  $Cd - Ga - As$ ,  $Cd_3 As_2 - Ga - As$  и  $Cd_3 As_2 - Ga - As$ . Промежуточные составы при изучении тройной системы были приготовлены непосредственным сплавлением соответствующих исходных компонентов в вакуумированных ( $10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при температурах на 100 - 150°C выше предполагаемой температуры ликвидуса. В качестве исходных компонентов были использованы кадмий марки КД-000, монокристаллический  $GaAs$  марки АГЭ и монокристаллы  $Cd_3 As_2$ ,  $CdAs_2$  с общим содержанием примесей менее  $10^{-4} \div 10^{-5}$  вес.%.

Разрез  $Cd - Ga - As$  является квазибинарным, эвтектического типа ( рис. Iа ). Состав эвтектики 99,8 мол.%  $Cd$  + 0,2 мол.%  $GaAs$ , температура эвтектического превращения 318°C.

Разрез  $Cd_3 As_2 - Ga - As$  является квазибинарным, эвтектического типа ( рис. Iб ). Состав эвтектики 89,3 мол.%  $Cd_3 As_2$  + 10,7 мол.%  $GaAs$ , температура эвтектического превращения 717°C. Эвтектика относится к эвтектикам стерженькового ( игольчатого ) типа.

При подготовке сплавов разреза  $Cd_3 As_2 - Ga - As$  необходимо было определить температурный режим синтеза, позволяющий избаться от метастабильных фаз, характерных для системы  $Cd - As$ .

Ввиду наличия противоречий по поводу образования метастабильных фаз и отсутствия данных по влиянию скорости охлаждения на

Таблица I  
Данные термодинамического расчёта систем *Zn* или *Cd* - *Ga* - *As*

№	Фаза	Состав исх. смеси мол.%, 25°C	Состав равновесных конденсированных фаз, мол.%				
			300°C	400°C	700°C	900°C	
1.	<i>Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub></i>	20	20	20	19,98	19,66	
	<i>GaAs</i>	80	80	80	80,02	80,33	
	<i>P<sub>общ</sub></i> г. фазы (ат)	-	$10,6 \cdot 10^{-7}$	$10,5 \cdot 10^{-5}$	0,01	0,4	
	2.	<i>Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub></i>	-	-	-	4,79	32,94
	<i>ZnAs<sub>2</sub></i>	60	60	60	53,66	16,35	
	<i>GaAs</i>	40	40	40	41,52	50,71	
	<i>P<sub>общ</sub></i> г. фазы (ат)	-	$10,1 \cdot 10^{-5}$	$10,2 \cdot 10^{-4}$	1	6,9	
3.	<i>Zn</i>	80	80	64,99	64,96	64,68	
	<i>Ga</i>	-	-	9,99	10,01	10,09	
	<i>Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub></i>	-	-	25	25,03	25,22	
	<i>GaAs</i>	20	20	-	-	-	
	<i>P<sub>общ</sub></i> г. фазы (ат)	-	$10,6 \cdot 10^{-5}$	$10,2 \cdot 10^{-3}$	0,1	1,2	
	1.	<i>Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub></i>	20	20	19,99	18,39	2,5
	<i>GaAs</i>	80	80	80,002	81,13	89,96	
	<i>Cd</i>	-	-	-	0,48	7,54	
	<i>P<sub>общ</sub></i> г. фазы (ат)	-	$10,3 \cdot 10^{-4}$	$10,1 \cdot 10^{-2}$	0,8	6,9	
2.	<i>Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub></i>	-	-	-	2,53	34,5	
	<i>CdAs<sub>2</sub></i>	60	60	59,99	55,97	-	
	<i>GaAs</i>	40	40	40,01	41,5	65,48	
	<i>P<sub>общ</sub></i> г. фазы (ат)	-	$10,3 \cdot 10^{-4}$	$10,1 \cdot 10^{-2}$	1,2	12	
3.	<i>Cd</i>	80	80	80	79,82	78,87	
	<i>GaAs</i>	20	20	20	20,17	21,13	
	<i>P<sub>общ</sub></i> г. фазы (ат)	-	$10,2 \cdot 10^{-3}$	$10,3 \cdot 10^{-2}$	0,65	4,7	

Таблица 2

Данные термодинамического расчёта систем Zn или Cd-In-P

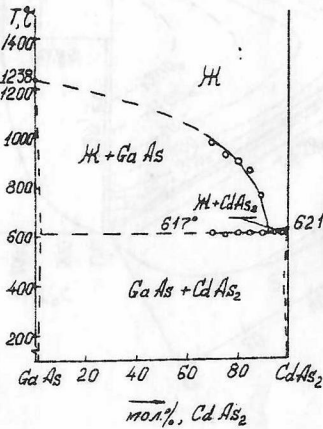
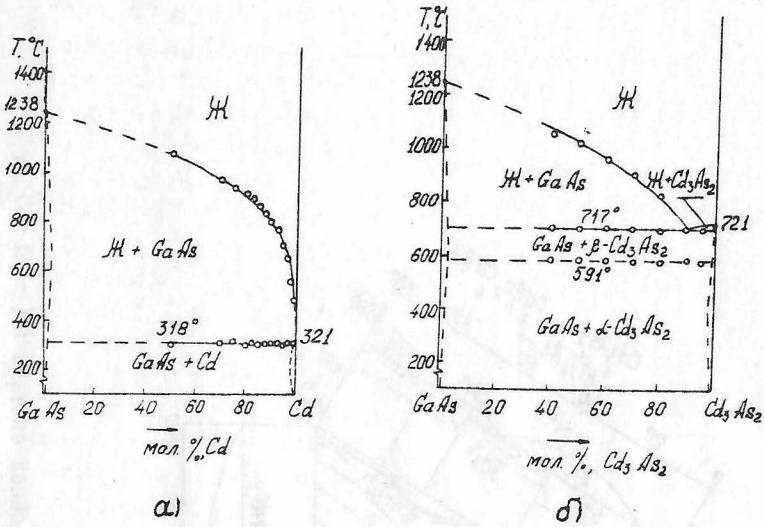
№	Фаза	Состав Исх. смеси мол.%, 25°C	Состав равновесных конденсированных фаз, мол.%				
			300°C	400°C	700°C	900°C	
1.	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	20	20	20	19,99	19,79	
	InP	80	80	80	80,001	80,2	
	Р <sub>общ</sub> г. фазы (ат)	-	10,3 10 <sup>-7</sup>	10,2 10 <sup>-5</sup>	10,9 10 <sup>-2</sup>	0,24	
2.	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	-	-	-	18,6 10 <sup>-2</sup>	45,4	
	ZnP <sub>2</sub>	60	60	60	59,63	-	
	InP	40	40	40	40,27	54,6	
	Р <sub>общ</sub> г. фазы (ат)	-	10,3 10 <sup>-5</sup>	10,4 10 <sup>-5</sup>	0,13	11,5	
3.	Zn	80	80	65	64,96	64,66	
	In	-	-	9,99	10,01	10,09	
	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	-	-	25	25,02	25,22	
	InP	20	20	-	-	-	
	Р <sub>общ</sub> г. фазы (ат)	-	10,6 10 <sup>-5</sup>	10,2 10 <sup>-3</sup>	0,12	1,2	
1.	Cd	-	-	-	11,44	9,29	
	Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	20	20	19,99	1,5	-	
	InP	80	80	80	87,01	90,71	
	Р <sub>общ</sub> г. фазы (ат)	-	10,2 10 <sup>-4</sup>	10,1 10 <sup>-2</sup>	2,5	7,3	
2.	Cd	-	-	-	-	29,47	
	Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	-	-	-	13,69	-	
	CdP <sub>2</sub>	60	60	59,99	41,25	-	
	InP	40	40	40	45,05	70,52	
Р <sub>общ</sub> г. фазы (ат)	-	10,2 10 <sup>-4</sup>	10,1 10 <sup>-2</sup>	3,8	19,3		
3.	Cd	80	80	79,99	79,83	78,88	
	InP	20	20	20	20,17	21,12	
	Р <sub>общ</sub> г. фазы (ат)	-	10,2 10 <sup>-3</sup>	10,3 10 <sup>-2</sup>	0,65	4,7	



Фазовый состав закристаллизованных образцов в системе  $Cd-As$ , было проведено исследование влияния скорости охлаждения на характер кристаллизации расплава состава  $CdAs_2$ . Плавление монокристаллического  $CdAs_2$  проводили в графитизированных кварцевых ампулах. Ампулы во избежание изменения состава  $CdAs_2$  за счёт испарения мышьяка, располагали в изотермической части вертикальной печи, перепад температуры по длине ампулы не превышал 1 градус. Кроме этого вводился избыточный мышьяк, рассчитанный из свободного объема ампулы и давления пара мышьяка над расплавом  $CdAs_2$ . На основании исследований кинетики кристаллизации расплава состава  $CdAs_2$  было подтверждено образование метастабильного соединения  $CdAs_4$ . Образцы расплава состава  $CdAs_2$  при скоростях охлаждения 10 + 20 град/ч после кристаллизации содержали фазы  $CdAs_4$  и эвтектику  $CdAs_4 + Cd_3As_2$ . Увеличение скорости охлаждения до 600 град/ч приводило к образованию кроме указанных фаз также и стекла. Для удаления метастабильных фаз образцы были подвергнуты изотермическому отжигу при 550°C в течение 200 часов, что позволило получить практически однофазные образцы состава  $CdAs_2$ .

Разрез  $CdAs_2 - GaAs$  является квазибинарным, эвтектического типа ( рис. 1в ). Состав эвтектики 91,8 мол.%  $CdAs_2$  + 8,2 мол.%  $GaAs$ , температура плавления 617°C. Эвтектика относится к эвтектикам стерженькового ( игольчатого ) типа.

На основании результатов исследования трех разрезов и литературных данных о двойных системах, построена поверхность ликвидуса тройной системы  $Cd - Ga - As$  ( рис. 2 ). Диаграмма состояния характеризуется 3-мя полями первичной кристаллизации исходных компонентов  $Cd$ ,  $Ga$ ,  $As$  и 3-мя полями первичной кристаллизации двойных соединений  $Cd_3As_2$ ,  $CdAs_2$ ,  $GaAs$ . Основное поле первичной кристаллизации занимает кристаллизация фазы  $GaAs$ . В системе имеется незначительная область расслаивания, прилегающая к стороне  $Cd - Ga$ . Линии моновариантных равновесий, разграничивающие поля первичной кристаллизации фаз пересекаются в 4 тройных эвтектических точках. В системе имеются 3 седловидные точки Ван-Рейна, которые также являются точками неинвариантных равновесий. Характеристики неинвариантных точек системы  $Cd - Ga - As$  приведены в табл.3. Тройных соединений в системе не обнаружено.



в)

Рис. 1. Диаграммы состояния систем:  
 а -  $\text{Cd-GaAs}$ , б -  $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{-GaAs}$ , в -  $\text{CdAs}_2\text{-GaAs}$ .

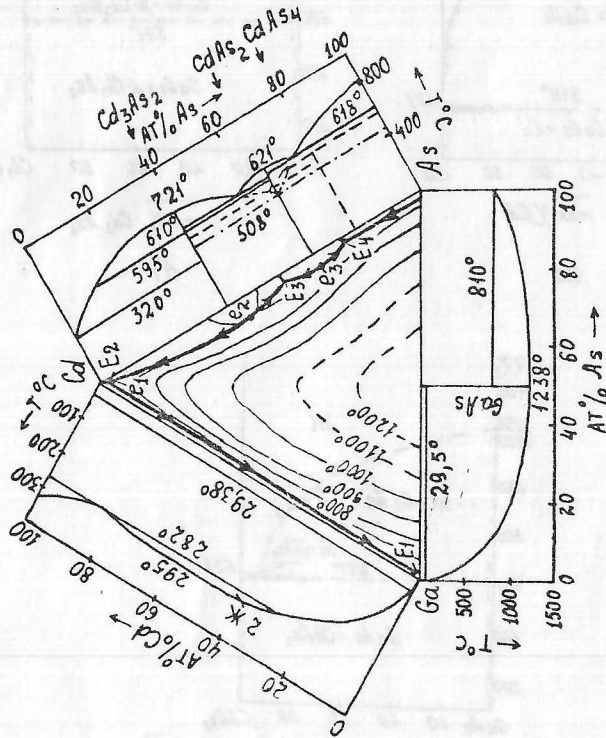


Рис. 2. Поверхность ликвидуса в тройной системе Cd - Ga - As.

Таблица 3

Характеристики невариантных точек системы  $Cd - Ga - As$ .

Нонвар. точка	Координаты, ат.%			$t, ^\circ C$	Характер нонвар. процесса
	$Cd$	$Ga$	$As$		
$E_1$	0,29	99,615	0,095	29,3	$J \rightleftharpoons Cd + Ga + GaAs$
$E_2$	199,39	0,085	0,525	317	$J \rightleftharpoons Cd + Cd_3As_2 + GaAs$
$E_3$	148,86	0,5	150,64	604	$J \rightleftharpoons Cd_3As_2 + CdAs_2 + GaAs$
$E_4$	125,81	2,74	171,45	612	$J \rightleftharpoons CdAs_2 + GaAs + As$
$e_1$	199,8	0,1	0,1	318	$J \rightleftharpoons Cd + GaAs$
$e_2$	153,58	5,35	141,07	717	$J \rightleftharpoons Cd_3As_2 + GaAs$
$e_3$	130,6	4,1	165,3	617	$J \rightleftharpoons CdAs_2 + GaAs$

В пятой главе приведены результаты экспериментального исследования тройной системы  $Cd - In - P$  по следующим разрезам:  $Cd - InP$ ,  $Cd_3P_2 - InP$ ,  $CdP_2 - InP$ ,  $CdP_4 - InP$ . Промежуточные составы при изучении тройной системы были приготовлены непосредственным сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. В качестве исходных компонентов были использованы  $Cd$  марки КД-000, монокристаллический  $InP$  марки ФИЭТ и монокристаллы соединений  $Cd_3P_2$ ,  $CdP_2$ ,  $CdP_4$  с общим содержанием примесей менее  $10^{-4} + 10^{-5}$  вес.%. Синтез образцов систем  $Cd - InP$  и  $CdP_2 - InP$  проводили на  $100^\circ C$  выше предполагаемой температуры ликвидуса. Синтез образцов систем  $Cd_3P_2 - InP$  и  $CdP_4 - InP$  проводили методом спекания при температуре  $700^\circ C$  в течение длительного времени.

Разрез  $Cd - InP$  является квазибинарным, эвтектического типа (рис. 3а). Состав эвтектики 99,65 мол.%  $Cd$  + 0,35 мол.%  $InP$ , температура эвтектического превращения  $316^\circ C$ . Эвтектика относится к эвтектикам стерженькового (игльчатого) типа.

Разрез  $Cd_3P_2 - InP$  относится к числу частично квазибинарных (рис. 3б). Все сплавы этого разреза заканчивают кристаллизацию при температуре  $700^\circ C$  по синтетической реакции:



протекающей с одновременным исчезновением обеих жидких фаз  $Ж_1$  и  $Ж_2$ . Состав синтетической точки 73 мол.%  $Cd_3P_2$  + 27 мол.%  $InP$ . Температура  $741^\circ C$  в интервале концентраций от 100 до 27 мол.%  $InP$  соответствует монотектической реакции:  $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 + InP$ .

Область расслаивания с верхней критической температурой  $810^{\circ}\text{C}$  находится в интервале концентраций от 100 до 71 мол. %  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ .

Разрез  $\text{CdP}_2 - \text{InP}$  квазибинарный, эвтектического типа (рис. 3в). Состав эвтектики 87,5 мол. %  $\text{CdP}_2$  + 12,5 мол. %  $\text{InP}$ , температура плавления  $768^{\circ}\text{C}$ . Эвтектика относится к эвтектикам стерженькового ( игольчатого ) типа.

Разрез  $\text{CdP}_4 - \text{InP}$  не квазибинарный ( рис. 3г ). Первичной фазой в сплавах от 100 до 20 мол. %  $\text{InP}$  является фаза  $\text{InP}$ . Для всех сплавов в данном интервале концентраций при  $778^{\circ}\text{C}$  протекает моновариантный процесс совместной кристаллизации фаз  $\text{CdP}_2$  и  $\text{InP}$ . Совместная кристаллизация фаз  $\text{CdP}_2$  и  $\text{CdP}_4$  для сплавов состава 100 - 80 мол. %  $\text{CdP}_4$  происходит в интервале температур  $763 + 782^{\circ}\text{C}$ . Все сплавы данного разреза заканчивают кристаллизацию при температуре тройной перитектики равной  $763^{\circ}\text{C}$ , причём в результате четырёхфазной реакции  $\text{Ж} + \text{CdP}_2 \rightleftharpoons \text{CdP}_4 + \text{InP}$  обе фазы  $\text{Ж} + \text{CdP}_2$  полностью расходуются. Ниже температуры тройной перитектики обе фазы  $\text{CdP}_4$  и  $\text{InP}$  находятся в равновесии.

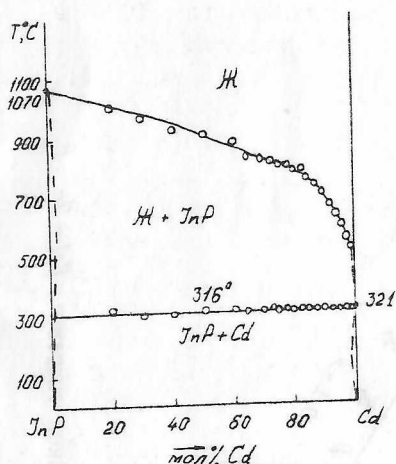
На основании результатов исследования 4-х разрезов и литературных данных о двойных системах построена поверхность ликвидуса тройной системы  $\text{Cd} - \text{In} - \text{P}$  ( рис. 4 ). Диаграмма состояния системы характеризуется 9-ю полями первичной кристаллизации фаз  $\text{InP}$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Cd}_6\text{P}_7$ ,  $\text{Cd}_7\text{P}_{10}$ ,  $\text{CdP}_2$ ,  $\text{CdP}_4$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{P}$ . Основное поле первичной кристаллизации занимает кристаллизация фазы  $\text{InP}$ . В системе имеется область расслаивания, прилегающая к стороне  $\text{Cd} - \text{P}$ , с верхней критической точкой  $810^{\circ}\text{C}$  и нижней критической точкой  $741^{\circ}\text{C}$ . Линии моновариантных равновесий, разграничивающие поля первичной кристаллизации фаз, пересекаются в 4 тройных эвтектических точках и 3 тройных перитектических точках. В системе имеются 2 седловидные точки Ван-Рейна и 1 синтетическая точка, которые также являются точками неинвариантных равновесий. Характеристики неинвариантных точек системы  $\text{Cd} - \text{In} - \text{P}$  приведены в табл. 4. Тройных соединений в системе не обнаружено.

Таблица 4

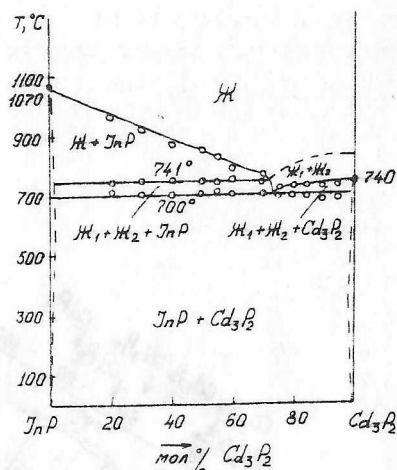
Характеристики неинвариантных точек системы  $\text{Cd} - \text{In} - \text{P}$

Нонвар. точка	Координаты, ат. %			$t, ^{\circ}\text{C}$	Характер неинвар. процесса
	$\text{Cd}$	$\text{In}$	$\text{P}$		
$E_I$	26,1	73,8	0,1	125,3	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{In} + \text{InP}$

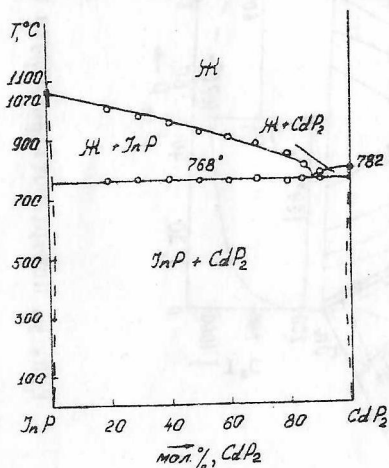




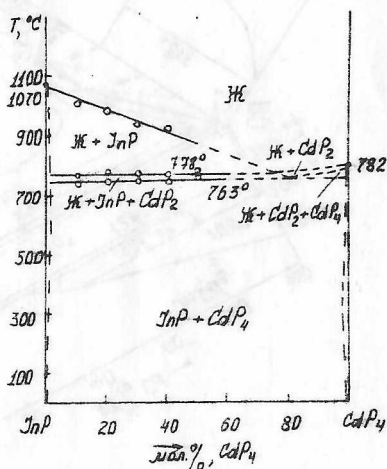
a)



d)



b)



z)

Рис.3. Диаграммы состояния систем:

а -  $\text{Cd-InP}$ , б -  $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{-InP}$ , в -  $\text{CdP}_2\text{-InP}$ , г -  $\text{CdP}_4\text{-InP}$ .

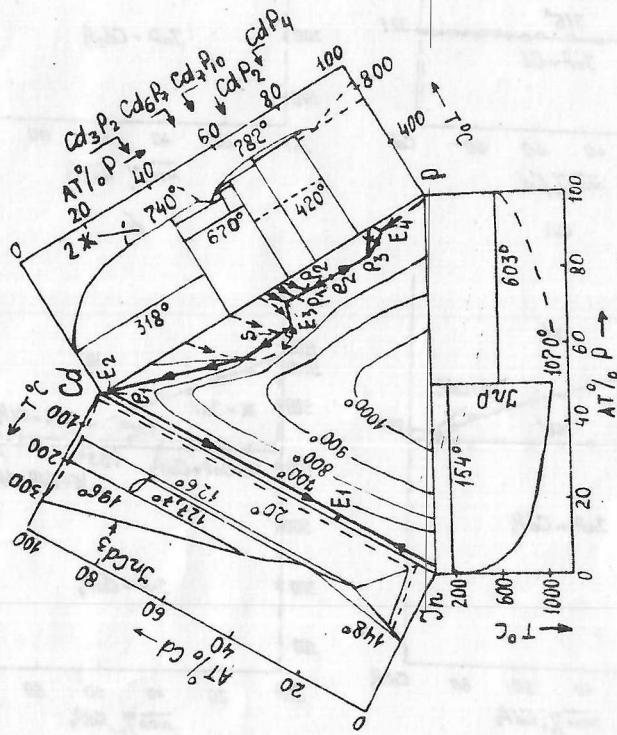


Рис. 4. Поверхность ликвидуса в тройной системе Cd-In-P

Продолжение таблицы 4

I	2	3	4	5	6
E <sub>2</sub>	99,66	0,15	0,19	315,8	$!Ж \rightleftharpoons Cd + Cd_3P_2 + InP$
E <sub>3</sub>	43,5	4,93	51,57	696	$!Ж \rightleftharpoons Cd_3P_2 + Cd_6P_7 + InP$
E <sub>4</sub>	12,73	3,5	83,77	597	$!Ж \rightleftharpoons CdP_4 + InP + P$
P <sub>1</sub>	40,38	5,5	54,12	723	$!Ж + Cd_7P_{10} \rightleftharpoons Cd_6P_7 + InP$
P <sub>2</sub>	36,1	6,1	57,8	731	$!Ж + CdP_2 \rightleftharpoons Cd_7P_{10} + InP$
P <sub>3</sub>	16	10	74	763	$!Ж + CdP_2 \rightleftharpoons CdP_4 + InP$
S	43,8	13,5	42,7	700	$!Ж_1 + Ж_2 \rightleftharpoons Cd_3P_2 + InP$
e <sub>1</sub>	99,65	0,175	0,175	316	$!Ж \rightleftharpoons Cd + InP$
e <sub>2</sub>	29,16	6,25	64,59	768	$!Ж \rightleftharpoons CdP_2 + InP$

В приложении описана методика получения монокристаллов фосфида кадмия как диффузанта для фосфида индия.

### ВЫВОДЫ

1. В интервале температур 300 - 1300°C проведен термодинамический расчёт равновесных составов конденсированных и газовой фаз в тройных системах Zn или Cd-Ga-As, Zn или Cd-In-P, который показал, что для разрезов  $As_3^II B_2^V - As^III B^V$ ,  $As^II B_2^V - As^III B^V$ , где  $As^II - Zn, Cd$ ,  $As^III - Ga, In$ ,  $B^V - As, P$  наиболее вероятен эвтектический характер взаимодействия. Взаимодействие по разрезам Zn- $As^III B^V$  отличается от взаимодействия по разрезам Cd- $As^III B^V$ . В первом случае термодинамически возможно образование соединений  $Zn_3 B_2^V$ , во втором случае соединения  $Cd_3 B_2^V$  не образуются.

2. Экспериментально, методами физико - химического анализа проведено исследование фазовых равновесий в тройных системах Cd-Ga-As и Cd-In-P, построена поверхность ликвидуса этих систем и изучен характер взаимодействия по разрезам Cd-GaAs, Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>-GaAs, CdAs<sub>2</sub>-GaAs и Cd-InP, Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>-InP, CdP<sub>2</sub>-InP, CdP<sub>4</sub>-InP. Полученные данные подтвердили достоверность термодинамического расчёта.

3. Фазовые равновесия в тройной системе Cd-Ga-As обусловлены 4 невариантными процессами, которым соответствуют 4 тройные эвтектические точки. Основное поле первичной кристаллизации занимает кристаллизация фазы GaAs. Определены составы и тем-

температуры плавления инвариантных точек в данной системе. Тройных соединений в системе  $Cd-Ga-As$  не обнаружено.

4. Исследования кинетики кристаллизации расплавов состава  $CdAs_2$  подтвердили возможность образования метастабильного соединения  $CdAs_4$ . Образцы расплава состава  $CdAs_2$  при скоростях охлаждения  $10 \pm 20$  град/час после кристаллизации содержали фазы  $CdAs_4$  и эвтектику  $CdAs_4 + Cd_3As_2$ . Увеличение скорости охлаждения до 600 град/час приводило к образованию стекла кроме указанных фаз.

5. Фазовые равновесия в тройной системе  $Cd-In-P$  обусловлены 7 инвариантными процессами, которым соответствуют 4 тройные эвтектические точки и 3 тройные перитектические точки. Основное поле первичной кристаллизации занимает кристаллизация фазы  $InP$ . Определены составы и температуры плавления инвариантных точек в тройной системе  $Cd-In-P$ . Тройных соединений в системе не обнаружено.

6. На основе результатов исследования тройных систем  $Cd-Ga-As$  и  $Cd-In-P$  даны практические рекомендации по выбору составов источников диффузии акцепторной примеси в арсенид галлия и фосфид индия. Разработана методика изготовления источника акцепторной примеси для фосфида индия и организовано его полупромышленное производство.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы.

1. Маренкин С.Ф., Пашкова О.Н., Лазарев В.Б. Взаимодействие в системе  $Cd_3As_2-GaAs$  //ЖНХ.- 1986.- Т.31.- № 5.- С. 1271-1273.

2. Маренкин С.Ф., Пашкова О.Н., Лазарев В.Б. Политермический разрез  $Cd-GaAs$  системы  $Cd-Ga-As$  //ЖНХ.- 1986.- Т.31.- № 6.- С. 1606-1608.

3. Маренкин С.Ф., Пашкова О.Н., Саныгин В.П., Семёнова Е.Ю., Лазарев В.Б. Политермический разрез  $CdAs_2-GaAs$  системы  $Cd-Ga-As$  //ЖНХ.-1986.- Т.31.- № 7.- С. 1821-1824.

4. Маренкин С.Ф., Максимова С.И., Пашкова О.Н., Сухорукова С.Г., Хусейнов Б. Система  $CdAs_2-CdP_2$  //ЖНХ.- 1985.- Т.30.- № II.- С. 2936-2938.

5. Положительное решение по заявке 3834303/31-26 (СССР) от 3.01.1986. Способ получения монокристаллов фосфида кадмия /Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Пашкова О.Н., Макеева Е.К., Равич В.Н., Кульманов А.В.

Список цитируемой литературы

1. Болтакс Б.М. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках.-Д.: Наука, 1972.- 384 с.
2. Шоу Д. Атомная диффузия в полупроводниках.-М.: Наука, 1975,- 684 с.
3. Köster V.W., Ulrich W. Das dreistoffsystem gallium-arsen-zink // Z. Metallkunde .- 1958.- В.49.- № 7.-5.361-364.
4. Пелевин О.В., Гимельфарб Ф.А., Мильвидский М.Г., Жердев Б. Политермический разрез Zn-6aAs // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы.- 1972.- Т.8.- № 6.- С. 1049-1054.
5. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>.-М.: Наука, 1978.-256с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. Глушко В.Б.-М.: Наука,1978.

Гаврилов

Зак. № 7 Тир. 100  
ОРТП Мосгипротранса