

AlSb-GaSb-InSb 体系的研究^{*†}

吕犹龙 彭永清 周 珥 夏酉廷 贾庆新 卜德信 钱珪玢

(中国科学院)

提 要

用区域致匀方法获得了 AlSb-GaSb-InSb 体系中均匀的合金。用 X 射线结构分析(粉末法)及差热分析研究了均匀化的样品。结果表明,在上述体系中有连续固溶体生成。确定了 AlSb-GaSb-InSb 体系液相面的投影图及 AlSb-GaSb-InSb 截面上组成与晶格参数间的关系,并比较了组成不同的合金在空气中的稳定性。

一、引 言

A^{III}B^V 型化合物之间以及 A^{III}B^V 型与其他类型半导体化合物之间生成固溶体的问题,近年来日益引起人们的注意。但迄今为止,这些工作绝大多数都局限于研究由两种半导体化合物构成的体系。Köster^[1] 等曾于 1955 年发表了 AlSb-GaSb-InSb 体系的研究,认为该体系为一蜕化的低共熔体系——即没有固溶体生成。

Köster 等也曾对 AlSb-GaSb, GaSb-InSb 及 AlSb-InSb 体系进行过研究,结果表明均无固溶体生成^[2]。但以后其他的研究工作者^[3-5]证实,当采用适宜的均匀化方法时,在上述三个假二元体系中均有连续固溶体生成。Köster 等由于没有获得平衡态,故而得到错误的结果。

从有关相平衡的知识推测, Köster 等对 AlSb-GaSb-InSb 体系的工作是值得怀疑的。AlSb, GaSb, InSb 和其他大部分 A^{III}B^V 型化合物一样,均具 ZnS(B₃) 结构,只是它们的晶格参数不同(参见图 2)。我们认为如果选择较好的均匀化方法,有可能在上述体系中获得平衡态的样品,亦即有可能获得固溶体。这种论断已为我们的实验结果所证实。

二、实验部分(方法及结果)

1. 固溶体的获得

(1) 原料

铝——纯度 99.99%。使用前曾分别用乙醇及 5% NaOH 擦拭表面。

镓——纯度 ~99.9%。使用前曾于 ~1100°C、 5×10^{-5} 毫米汞柱真空度下处理四小时,再于饱和草酸溶液中洗涤,结晶。

铟——纯度 ~99.9%。使用前曾分别用乙醇及 1N HCl 擦拭表面,再于 1000°C、 5×10^{-5} 毫米汞柱真空度下处理四小时。

* 1965 年 5 月 31 日收到。

† 本文曾于 1965 年 4 月在全国第三届半导体年会上宣读。

锑——纯度~99.99%。

(2) 合金的配制

合成了七种组成(见表1)不同的合金。它们在浓度三角形上的位置如图1所示,在图中并画出了相应二元体系的状态图^[6]。

表1 合金的组成(分子%)

组 分	样 品 编 号						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
AlSb	33.33	60.00	20.00	20.00	42.85	42.85	14.30
GaSb	33.33	20.00	60.00	20.00	14.30	42.85	42.85
InSb	33.34	20.00	20.00	60.00	42.85	14.30	42.85

将一定组成的铝、镓、铟及锑四种金属置于石墨舟(容积为 $9 \times 9 \times 80$ 毫米)中,于透明石英管中抽真空,充氩,密封。氩气纯度~99.9%,又经活性铜脱氧,氯化钙及分子筛脱水。石墨舟系电极用石墨,加工后用王水煮沸四小时,用蒸馏水反复洗涤。烘干后再于 1200°C 、 10^{-2} 毫米汞柱真空度下处理四小时。每种样品每次合成15克。

将充氩后密封的石英管于管状电炉中加热(升温速度为 $200^{\circ}\text{C}/\text{小时}$)至AlSb熔点(1050°C)以上 50°C ,保温四小时。将石英管迅速取出,于饱和食盐水中淬火至室温。

(3) 合金的均匀化

我们采用区域致匀(Zone-leveling)法^[7]使合金均匀化。区域致匀法和一般的区域熔化技术相似,其区别在于,当熔区通过锭条之后,下次熔区即以相反方向通过锭条,如是使熔区反复通过锭条至所需次数。

区域致匀时使用电阻丝炉加热。熔区宽15—20毫米,熔区移动速度为10毫米/小时以及1.5—2.0毫米/小时。进行了四种组成不同样品的区域致匀,用X射线结构分析鉴定是否有固溶体生成,结果列入表2。

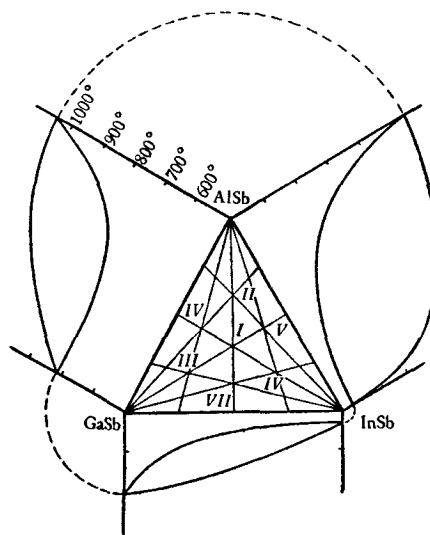


图1 AlSb-GaSb-InSb 体系中相应的二元状态图及选取研究的截面位置

表2 不同组成合金区域致匀的结果

样品编号	熔 区 移 动 速 度	
	10 毫 米/小 时	1.5—2.0 毫 米/小 时
VI	熔区通过 10—20 次获得固溶体	熔区通过 5—10 次获得固溶体 熔区通过 5 次获得固溶体
I	熔区通过 10 次未获得固溶体	
IV		
V	熔区通过 10 次未获得固溶体	

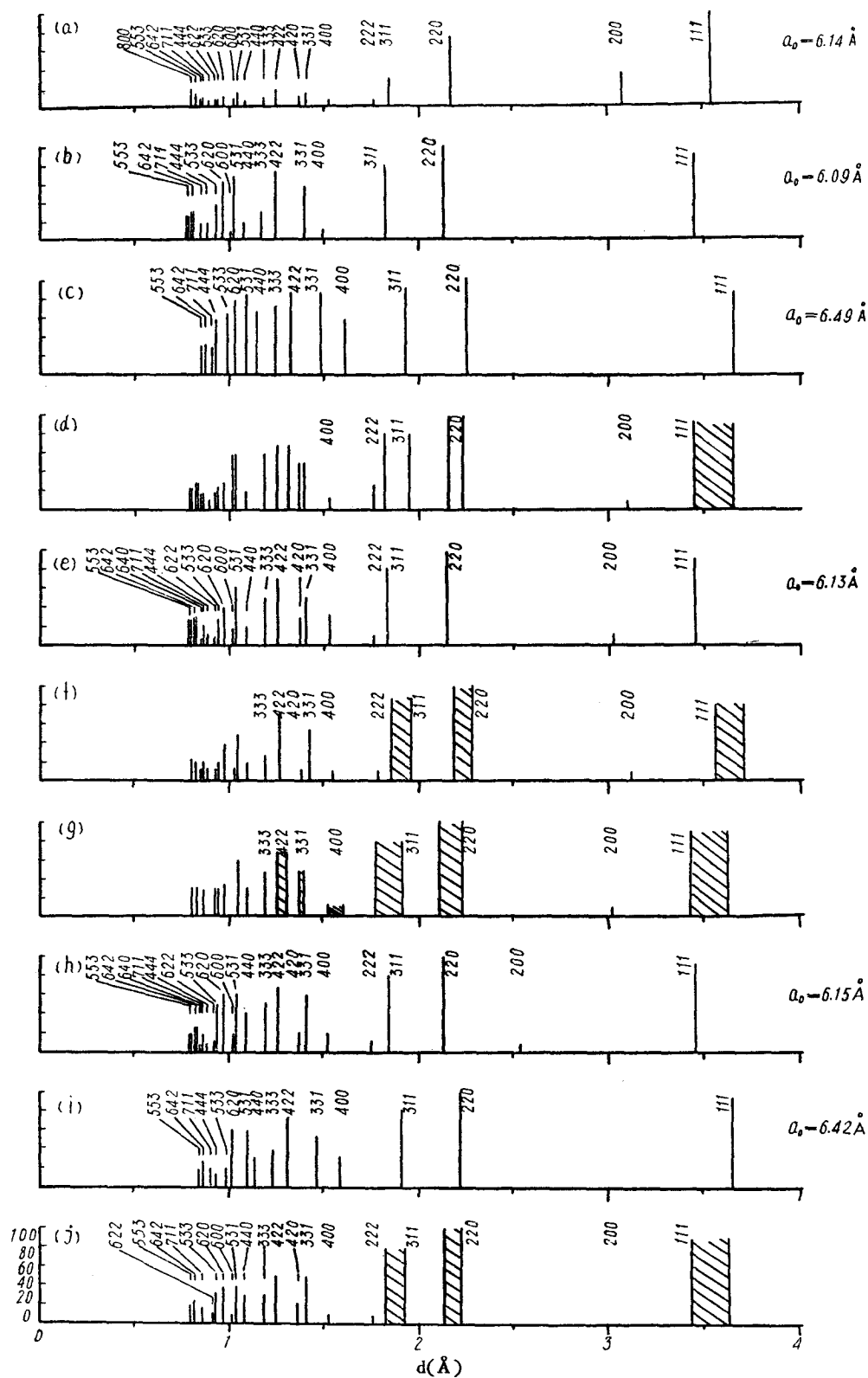


图2 X射线衍射强度与面间距关系

(a) AlSb; (b) GaSb; (c) InSb; (d) I号样品,合成后未经均匀化; (e) VI号样品,熔区以10毫米/小时速度通过10次; (f) I号样品,熔区以10毫米/小时通过10次; (g) V号样品,熔区以10毫米/小时速度通过10次; (h) I号样品,熔区以1.5毫米/小时速度通过5次; (i) IV号样品,熔区以1.5毫米/小时速度通过5次; (j) II号样品,合成后在空气中遭受腐蚀后之产物。

2. 固溶体性质的研究

将区域致匀后的样品用 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} = 2:1$ 溶液腐蚀, 则获得具有银白色光泽的锭条。我们采用了 X 射线结构分析(粉末法)及差热分析确定固溶体的生成, 并研究了不同组成的合金在空气中的稳定性。

(1) X 射线结构分析

用粉末法, 使用的是铜靶, 镍片过滤, 照相机直径为 57.3 毫米。现将结果列入图 2。

从图 2 可看出, 合成后样品以及具有偏析结构的样品, 它们的衍射图中均出现宽的“带”, 如图 2(d), (f) 及 (g); 均相结构(如二元化合物以及平衡态的固溶体)的衍射图则为清晰的线条构成, 如图 2(a), (e), (h) 以及 (i)。

从图 2(f) 与 (h) 的比较, 说明熔区移动速度对均匀化的影响。从图 2(e) — (h) 的比较也可看出, 对同一种熔区移动速度来说, 由于合金的组成不同, 它们生成固溶体的难易有较大差别。

从图 2(e), (h) 及 (i) 来看, 可以肯定在 AlSb-GaSb-InSb 体系中有固溶体生成, 从而可确定该体系为一连续固溶体体系。

图 3 列出了 AlSb · GaSb-InSb 截面上固溶体的组成与晶格参数间的关系。图中的虚线表示依 Vegard 定律呈现之直线关系。图 4 给出了均匀化后样品的晶格参数沿锭长的变化(锭长 80 毫米)。

从图 4 看到, 晶格参数沿锭长有一定的波动(最大差 $0.04 \text{ \AA}$)。由于我们的晶格参数测定只准确至 $\pm 2\%$, 故对上述波动很难做出是由测量误差引起的还是由于组成的波动引起的论断。

(2) 差热分析

差热分析是在自己安装的自动记录式差热分析仪上进行的。将样品装在涂过碳的透明石英制 Бергман-Степанов 瓶中, 抽空, 充氩后密封。热电偶为铂-铂·铑(10%), 用电位计标温。基准体为硅。

对均匀化以后的样品说来, 若熔化后再冷却, 则丧失了平衡态, 故我们只记录了加热曲线。结果列入表 3。

根据表 3 所列数据得到图 5。从图 5(a) 中可看出, 由于严重的偏析, 合金呈现蜕化的三元低共熔体系的特征。图 5(b) 则充分表明有连续固溶体生成。

图 6 为根据图 5(b) 结果以及相应二元体系的状态图得到的 AlSb-GaSb-InSb 三元体系液相面的投影图。图中等温线的曲率都是凹向 AlSb 顶角的, 这与相应二元体系的液相

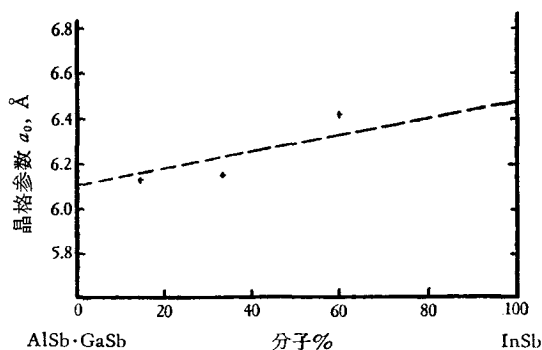


图 3 AlSb · GaSb-InSb 截面之组成与晶格参数间的关系

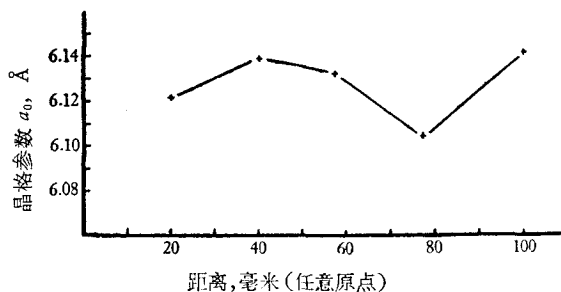
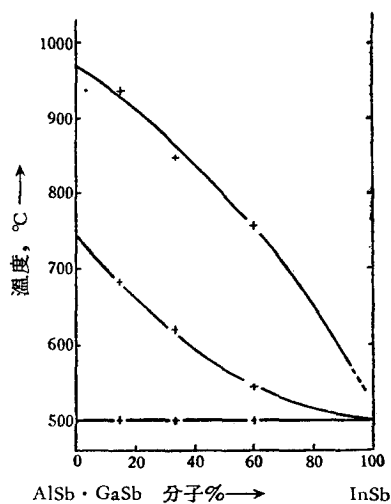


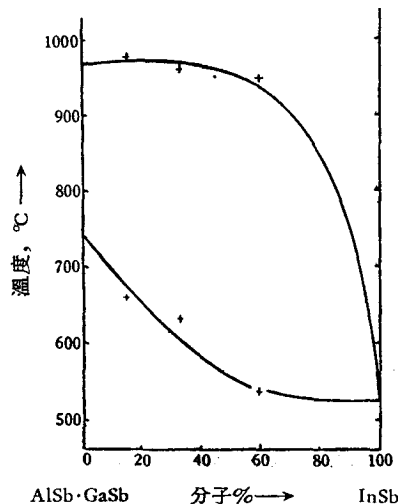
图 4 晶格参数沿锭长的变化(样品 VI, 熔区以 10 毫米/小时速度通过 20 次)

表 3 差热分析结果(°C)

样 品 编 号 及 历 史		热 效 应		
		T_1	T_2	T_3
合成后未经均匀化的样品	IV	756	544	499
	I	846	617	500
	VI	935	682	500
均匀化后的样品	IV	951	536	
	I	962	632	
	VI	978	660	



(a) 不平衡状态



(b) 平衡状态

图 5 AlSb·GaSb-InSb 截面

线形状是一致的。值得提出的是, Köster 等得到的液相面等温线的曲率都是凸向 AlSb 顶角^[1], 这显然与相应二元体系的液相线形状矛盾, 所以他们的结果应该是错误的。

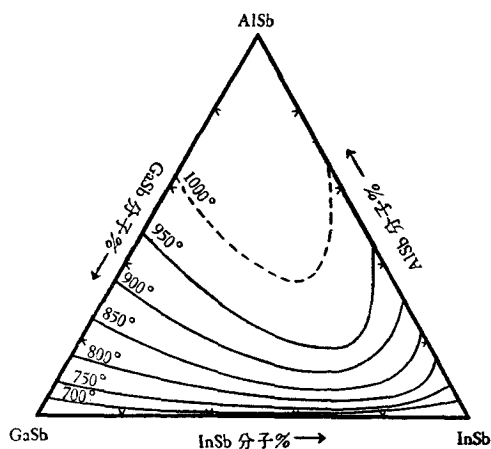


图 6 AlSb-GaSb-InSb 三元体系液相面投影图

从图 5(a) 与 (b) 的比较看, 不平衡状态的液相线要比平衡态的液相线低很多。由于 Köster 等没有获得平衡态的样品, 这可能是产生上述错误的液相面投影图的原因。

(3) 合金在空气中的稳定性

众所周知, AlSb 在空气(特别是潮湿空气)中是很不稳定的, 很快即崩裂为粉末。Горюхова 等曾发现^[8], 当 AlSb 与 GaSb 生成固溶体时, 随组成中 GaSb 含量的增高其稳定性亦增大。当 GaSb 含量 > 50% 时, 在两个月中, 在固溶体抛光后的表面上并

未观察到任何变化。

我们把 AlSb-GaSb-InSb 体系中七种组成(参见表1)的合金分别置于真空干燥器(10^{-2} 毫米汞柱,内盛氯化钙)及空气中,比较其稳定性,结果列于表 4。

表 4 合金在真空及空气中稳定性的比较*

样品编号	在真空中	在 空 气 中
I	八个月后表面无变化	八个月后表面稍呈灰色,但仍保有金属光泽
II	八个月后表面呈灰黑色,失去金属光泽	一天后表面即变暗灰,二周后开始崩裂为黑色粉末,一触即全部变为黑色粉末
III, IV	八个月后表面无变化	八个月后表面稍呈灰色,但仍保有金属光泽
V	八个月后表面呈深灰色,但仍具金属光泽	一天后表面即开始发暗,两天后表面变为暗灰色。二周后即开始有崩裂粉末出现。八个月中黑色粉末逐增,样品变脆,但尚未完全崩裂为粉末
VI	八个月后表面无变化	一天后表面开始有变化,两天后表面开始变黑。八个月中表面总呈黑色,并有崩裂的粉末出现
VII	同 上	八个月后表面几无变化

* 表中样品在比较前均用 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF} = 2:1$ 溶液腐蚀,腐蚀后的样品均为银白色,具有金属光泽。

从表 4 看到,七种组成的合金在真空中放置八个月后,除样品 II 及 V 的表面稍有变化外,其余样品的表面几无变化。

在空气中,这些样品随组成不同,它们的稳定性却显示出巨大差别。值得注意的是,这种稳定性的差别是与合金中 AlSb 的含量有着明显的关系。如 AlSb 含量最高的样品 II (含 AlSb 60 分子%),在空气中放置两周后即全部崩裂为粉末,而含 AlSb 最少的样品 VII,在空气中放置八个月后表面几无变化。

三、讨 论

1. 生成固溶体的难易问题

从以上结果看,在 AlSb-GaSb-InSb 体系中,生成固溶体的难易与合金组成间呈现一定关系。AlSb 及 GaSb 含量较多的样品 VI 就较易生成固溶体,如熔区以 10 毫米/小时的速度通过 10 次即可得到固溶体。随着组成中 InSb 含量的增多,如样品 I 及 V,用上述条件便得不到固溶体。对 AlSb·GaSb-InSb 截面上的样品 I 及 IV 说来,熔区移动速度为 1.5—2.0 毫米/小时才可得到固溶体。

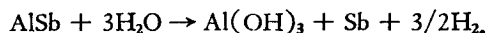
值得提出的是,上述情况和相应二元体系中生成固溶体的难易程度有一定关系。如在 AlSb-GaSb 体系^[8]及 GaSb-InSb 体系^[9]中,固溶体的生成较易;而在 AlSb-InSb 体系中,固溶体的生成较难。Горюнова 等^[10]认为,AlSb-InSb 体系生成固溶体的困难是由于 AlSb 和 InSb 的熔点相差较大(分别为 1050℃ 及 525℃)引起的。

关于在 AlSb-GaSb-InSb 体系中生成固溶体难易的原因,我们还缺乏确切的解释。但从我们以上结果看,由于合金中 InSb 含量不同,生成固溶体的难易确有差别。不过当采用将合成后的样品淬火,再用较慢的速度(1.5—2.0 毫米/小时)区域致匀,仍然可以得到固溶体。

2. 合金在空气中的稳定性

如前所述,合金在空气中的稳定性是与组成中 AlSb 的含量呈现着明显的关系。这说明四元合金的不稳定显然是由 AlSb 在空气中的不稳定引起的。

关于 AlSb 在空气中的不稳定,有些人认为是由空气中的水分引起的。如 Петров 等^[11]认为 AlSb 在潮湿空气中遭腐蚀后变为 $\text{AlSbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。而 Schell^[12] 则认为腐蚀机理为



我们曾把样品 II (含 AlSb 60 分子%) 在空气中遭腐蚀后全部变成的黑色粉末摄取 X 射线粉末图,结果列于图 2(j)。从该图可清楚看出,除对应 AlSb, GaSb, InSb 的衍射线外,并没有显示出任何新的衍射线。这就不得不使我们对 AlSb 遭受腐蚀后有 $\text{AlSbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Sb}$ 产生的说法表示怀疑。

四、结 论

1. 将铝、镓、铟、锑四种金属放在石墨舟中,于充氩的密封石英管中直接合成,再在饱和食盐水中淬火,然后用区域致匀方法使之均匀化。

2. 用 X 射线结构分析(粉末法),热分析等方法研究了均匀化的样品,确定了在 AlSb-GaSb-InSb 体系中有连续固溶体生成。

3. 确定了 AlSb-GaSb-InSb 体系液相面的投影图,并确定了 AlSb-GaSb-InSb 截面上组成和晶格参数的关系。

4. 确定了在体系中,由于组成不同,生成固溶体的难易有较大差别。随组成中 InSb 含量的增加,愈难生成固溶体。

5. 研究了组成不同的合金在空气中的稳定性。并发现,组成中 AlSb 含量愈大,在空气中愈不稳定;AlSb 含量减少,其稳定性剧增。如含 14.30 分子% AlSb (GaSb 及 InSb 各含 42.85%) 的合金在空气中放置八个月后,表面几无变化。

对遭受空气腐蚀并已崩裂为粉末的样品进行了 X 射线结构分析,除 AlSb, GaSb, InSb 外,并未发现有新的物相。

本工作中的 X 射线照相工作都是由史恩栋同志担任的,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Köster, W., et al., *Z. Metallk.*, **46** (1955), 293.
- [2] Köster, W., et al., *Z. Metallk.*, **46** (1955), 291.
- [3] Бурдяин, И. И., *ФТТ*, **1** (1959), 1360.
- [4] Woolley, J. C., et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **17** (1960), 34.
- [5] Баранов, Б. В. и др., *ФТТ*, **2** (1960), 284.
- [6] Woolley, J. C., *Compound Semiconductors*, Vol. 1 (Ed. by Willardson, R. K., et al., Reinhold Publ. Corp., 1962), p. 8.
- [7] Pfann, W. G., *Zone Melting* (John Wiley & Sons, Inc., 1958).
- [8] Горюнова, Н. А. и др., *ДАН*, **120** (1958), 1031.
- [9] Горюнова, Н. А. и др., *ЖТФ*, **25** (1955), 1339.
- [10] Горюнова, Н. А. и др., *ДАН*, **129** (1959), 839.
- [11] Петров, Д. А. и др., *Вопрос металлургии и физики полупроводников* (изд-во АН СССР, 1957), стр. 72.
- [12] Schell, H. A., *Z. Metallk.*, **49** (1958), 140.

STUDY ON THE AlSb-GaSb-InSb SYSTEM

LÜ YU-LUNG, PENG YUNG-CHIENG, CHOU ER, HSIA YU-TING,

CHIA CHIENG-HSIN, PU TE-HSIN, CHIEN KUEI-FEN

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

Using the zone-levelling technique, homogeneous alloys of the AlSb-GaSb-InSb system were obtained. The homogenized specimens were studied by means of the X-ray (Debye-Scherrer) method and differential thermal analysis. These results showed that in the above mentioned system solid solutions occur in all range of compositions. The liquidus projection of the AlSb-GaSb-InSb system and the relation between composition and lattice parameter of the AlSb-GaSb-InSb section were established. Stabilities of alloys with different compositions in air were also compared.