

InGaAsSb 四元固溶体的团簇效应

童玉珍* 杨锡震

(北京师范大学物理系 北京 100875)

王占国 周伯骏

(中国科学院半导体所 中科院半导体材料科学开放实验室 北京 100083)

摘要 在 Onabe 工作的基础上,使用对相互作用模型对于 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 四元固溶体中的团簇效应对在适用于光电通讯材料的若干组分值(x, y)进行了计算. 结果表明团簇效应在该系统中严重存在. 计算了对分布几率随组分值和温度的变化. 对于该效应对固溶隙计算的影响作了讨论.

PACC: 7280, 3640

1 引言

InGaAsSb 是相应于近几年出现的具有低损耗的重金属氟化物光纤而出现的新型光电子材料. 其发射波长覆盖 $1.71\text{--}4.4\mu\text{m}$. 在这一波长范围内,光纤中的传输损失极小,可望实现全球无中继站的光通讯. 而且在这一波段内的中红外光电器件在卫星,环境监测等军事和民用方面均有着重要而广泛的用途. 然而,理论和实验均已证实: InGaAsSb 四元系存在固溶隙,这给材料的设计和生长以及器件的应用带来了困难.

许多作者对 InGaAsSb 的固溶隙进行过理论和实验研究^[1-5],但由于四元系热力学的复杂性,至今尚未得出公认的、明确的固溶隙范围. 通常认为这个范围大约是 $0.18 \leq x \leq 0.84$. 遗憾的是,晶格匹配于 GaSb 衬底,工作波长为 $2.5\mu\text{m}$ (该波长为重金属氟化物光纤的最低损耗波长)的 InGaAsSb 恰好就在此固溶隙的下边界附近. 这就使得人们十分关心此固溶隙的确切范围.

影响固溶隙的因素很多. 除了一般热力学考虑之外,主要还有原子尺寸效应^[6],衬底应力效应^[6,7]和团簇效应^[8]. 对于 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{V}}\text{D}^{\text{V}}$ 四元系来说,III族原子子晶格上替位所引起的晶格畸变往往在V族原子子晶格上得到相应的补偿,因此常可忽略原子尺寸效应. 衬底应力效应则取决于衬底的性质和取向. 最近有实验表明^[9]: 对于 InGaAsSb/GaSb 体系,若使用(111)方向的 GaSb 衬底,则衬底应力效应很强;而对于(100)衬底,则该效应很弱. 有的作者在计算中计入了该效应的影响^[9].

团簇效应是指多元系中处于同一子晶格上的不同原子偏离随机分布而呈现出处于相

* 现在地址: 北京大学物理系 100871

1993年2月16日收到初稿,1993年5月28日收到修改稿

邻二不同子晶格格位上的某些原子对在某种程度上的择优分布。团簇效应的存在使得体系的自由能降低,相变临界点发生移动。在 InGaAsSb 体系中,直接影响到该体系的固溶隙大小。这种效应在以往的计算中往往被忽略,而基于各种原子的随机分布作近似计算。也有作者^[6]在计算中引入一个短程有序参数来概括此效应,用于对随机分布熵的修正。然而,团簇效应本身是热力学效应,它应与温度、组分值(x, y)有关,对系统的焓和熵均有贡献。

本文运用对相互作用模型,对 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 四元系中的团簇效应进行了分析,发现团簇效应在该体系中是很明显的,在固溶隙计算中应予以考虑。同时还计算了该效应随温度和组分值的变化规律。

2 模型

关于团簇效应, Onabe^[3] 曾在对相互作用模型的基础上,对 InGaPAs 和 AlGaAsSb 两个系统作了简化的定量计算,但未涉及 InGaAsSb 体系。本文在 Onabe 的工作基础上对 InGaAsSb 系统作了更细致的分析。

Onabe 导出的四元系 ABCD 中的对分布方程为:

$$\frac{N_{AD}N_{BC}}{N_{AC}N_{BD}} = \exp\left[\frac{1}{Z_1 kT}(W_Q + \alpha_Q)\right] \quad (1)$$

其中 $N_{ij}(i, j = A, B, C, D)$ 为 $i-j$ 原子对数目, Z_1 为最近邻配位数, T 为温度, k 为玻尔兹曼常数, W_Q 和 α_Q 分别为四元最近邻和次近邻作用参数。

$$W_Q = -\Delta S_{AC}^F(T_{AC}^F - T) + \Delta S_{AD}^F(T_{AD}^F - T) + \Delta S_{BC}^F(T_{BC}^F - T) - \Delta S_{BD}^F(T_{BD}^F - T) + \frac{1}{2}(\alpha_{AC}^L - \alpha_{AD}^L - \alpha_{BC}^L + \alpha_{BD}^L) \quad (2)$$

其中 ΔS_{ij}^F , T_{ij}^F 和 α_{ij}^L 分别为二元化合物 ij 的溶解熵、熔点和液相作用参数。

$$\alpha_Q = \alpha_{AC-BC} \left[1 - \frac{2p_{AC}}{1-y}\right] + \alpha_{AD-BD} \left[\frac{2(1-x)}{y} - 1 - \frac{2p_{AC}}{y}\right] + \alpha_{AC-AD} \left[1 - \frac{2p_{AC}}{1-x}\right] + \alpha_{BC-BD} \left[\frac{2(1-y)}{x} - 1 + \frac{2p_{AC}}{x}\right] \quad (3)$$

其中 α_{ij-kj} 为 $ij-kj$ 三元互作用参数, p_{AC} 为 AC 对的分布几率。考虑到闪锌矿结构的限制:

$$\begin{aligned} N_{AD} &= Z_1(1-x)N_0 - N_{AC} \\ N_{BC} &= Z_1(1-y)N_0 - N_{AC} \\ N_{BD} &= Z_1(x+y-1)N_0 + N_{AC} \end{aligned} \quad (4)$$

其中 N_0 为子晶格格点数。且有: $\frac{N_{ij}}{Z_1 N_0} = p_{ij}$, 代入(1)式得到对分布几率方程:

$$\frac{(1-x-p_{AC})(1-y-p_{AC})}{p_{AC}(x+y-1+p_{AC})} = \exp\left[\frac{1}{Z_1 kT}(W_Q + \alpha_Q)\right] \quad (5)$$

选定有关参数,用计算机求解(2)~(5)式就可得到与(x, y, T)相应的各对分布几率 p_{ij} 。计算中所用参数是在前人拟合实验数据所得结果的基础上,通过参数变化对固溶

隙影响的分析从中筛选使理论计算更好地拟合现有实验结果的数据。具体数值列于表 1。

表 1 计算中使用的参数

	InAs	InSb	GaAs	GaSb
熔点 (K)	1215	800	1511	983
溶解熵 (e. u.)	14.52	14.32	16.64	15.80

三元固相作用参数

$\alpha_{\text{GaSb-GaAs}}$	3400 cal/mole
$\alpha_{\text{InSb-InAs}}$	2250 cal/mole
$\alpha_{\text{GaSb-InSb}}$	2300 cal/mole
$\alpha_{\text{GaAs-InAs}}$	3000 cal/mole

二元液相作用参数

$\alpha_{\text{Ga-As}}^L$	$5160 - 9.16T$	cal/mole
$\alpha_{\text{Ga-Sb}}^L$	$3520 - 5.13T$	cal/mole
$\alpha_{\text{In-As}}^L$	$410 - 6.36T$	cal/mole
$\alpha_{\text{In-Sb}}^L$	$-4111 + 0.82T$	cal/mole

3 结果及讨论

由于固溶隙的限制及实际使用的考虑, 计算中组分值的选取应在固溶隙以外或其边界附近。另外以均组分值 $x = y = 0.5$ 作为一参照。考虑到晶格匹配的限制, 所选组分值取在晶格匹配线上或其附近。

首先计算了在三种组分值 $x = 0.8$, $y = 0.82$ 和 $x = 0.15$, $y = 0.2$ 及 $x = y = 0.5$ 对分布几率 p_{ij} 随温度的变化。结果如图 1 所示。可以看出分布几率并非定值, 而是随着温度和组分值变化的。为进一步显示其变化规律, 将计算结果与随机分布的等几率进行比较。图 2 为组分为 $x = 0.8$, $y = 0.82$ 时各种原子对分布几率与随机分布几率之比随温度的变化。从图中可清楚看出: 不同原子对有不同的分布几率, 某些原子对 (如 In-As 对) 在一定程度上的优先组

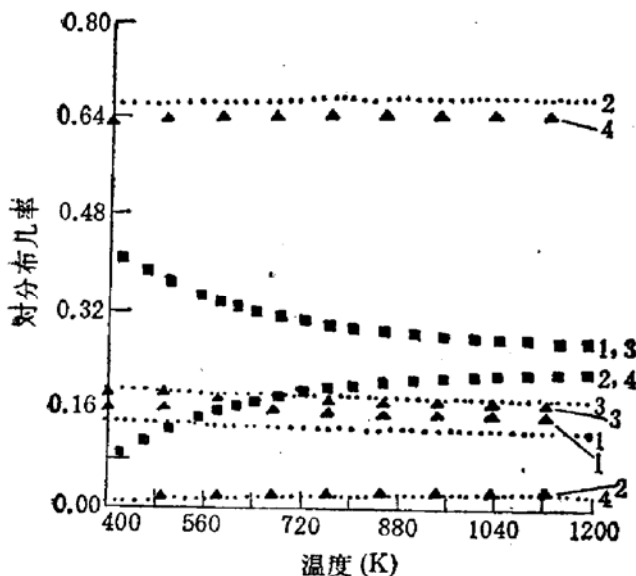


图 1 对分布几率随温度的变化

▲ $x = 0.8$ $y = 0.82$ ● $x = 0.15$ $y = 0.2$
■ $x = 0.5$ $y = 0.5$

1 Ga-As 对 2 In-As 对 3 In-Sb 对 4 Ga-Sb 对

合明显存在, 且随温度降低这种趋势越显强烈。但在高温下, 诸比值均趋于 1, 这表明在高温下随机分布仍可使用。图 3 为原子对 (In-As) 分布几率与随机分布几率比值随温度和组分值的变化关系。该图表明: 同一原子对的分布几率在不同组分值情况下有不同值, 且明显偏离随机分布, 且随着与该原子对相应的组分值增大 (x, y 均减小), 偏离随机分布越加显著。而温度的升高则有助于削弱这种趋势。

以上计算结果表明: 团簇效应在 InGaAsSb 系统中明显存在, 随机分布不再是好的

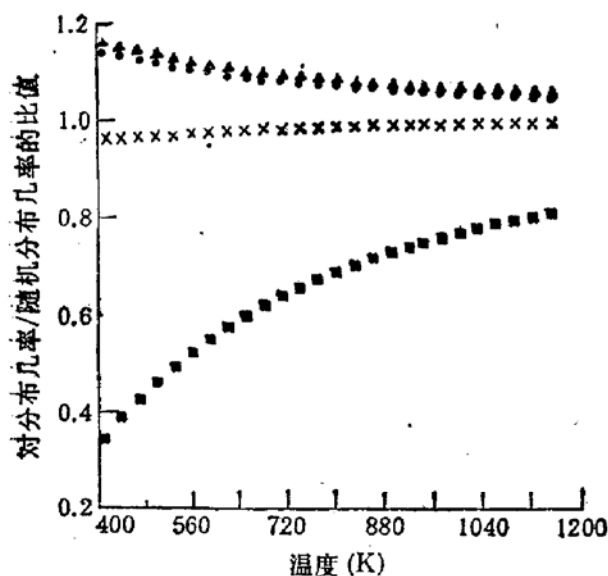


图2 对分布几率/随机分布几率的比值随温度的变化 ($x = 0.8, y = 0.82$)

▲ Ga-As 对 ■ In-As 对 ● In-Sb 对
× Ga-Sb 对

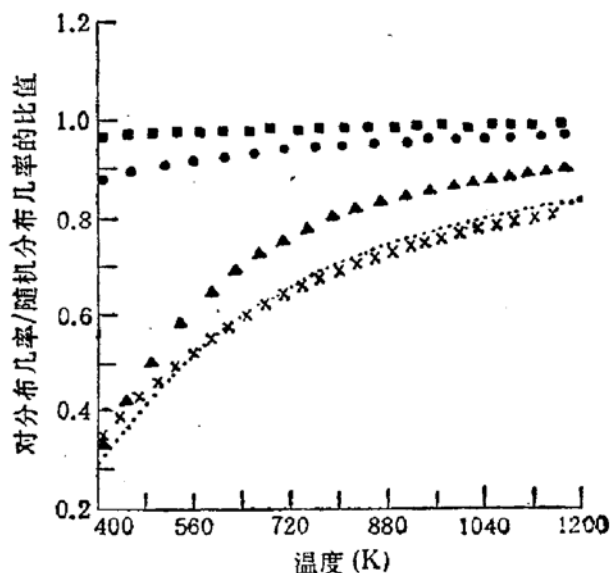


图3 In-As 对分布几率/随机分布几率的比值随温度的变化

▲ $x = 0.5, y = 0.5$ ■ $x = 0.15, y = 0.2$
◆ $x = 0.25, y = 0.32$ ● $x = 0.7, y = 0.73$
× $x = 0.8, y = 0.82$

近似。团簇效应随组分值和温度变化而变化的结果说明: 团簇效应对熵和焓均有影响。简单地引入一个短程有序参数来修正混合熵的做法是不完善的。应该把团簇效应计入系统的自由能计算中,通过自由能极小条件来确定系统的焓和熵,据此再根据相平衡条件来确定该系统的固溶隙。计入团簇效应的影响后,系统的固溶隙会相对缩小,可生长的该体系单晶材料区相应扩大,可望生长出具有更有意义的波长的材料。

参 考 文 献

- [1] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth*, 1982, **58**: 194.
- [2] K. Onabe, *NEC Res. & Develop.*, 1984, No. 72: January 1.
- [3] J. C. Dewinter, M. A. Pollack *et al.*, *J. Electron. Mater.*, 1985, **14**: 729.
- [4] F. Krouta, A. Marbeuf *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1986, **79**: 445.
- [5] E. Journie *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1990, **104**: 683.
- [6] A. Marbeuf *et al.*, *Rev. Physique*, 1984, **19**: 311.
- [7] G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**: 311.
- [8] K. Onabe, *J. Phys. Chem. Sol.*, 1982, **43**: 1071.
- [9] 江旭东,刘弘度,《第七届全国半导体化合物材料、微波器件和光电器件学术会议论文集》,北戴河,1992, 8, 228.

Cluster Effect in Solid Solutions InGaAsSb

Tong Yuzhen, Yang Xizhen

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Wang Zhanguo Zhou Bojun

(Institute of Semiconductor, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083

Laboratory of Semiconductor Material Science, Institute of

Semiconductor the Chinese Academy of Sciences)

Abstract The cluster effect in the solid solutions $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ has been calculated by using the pair interaction model. The values of x and y were chosen for the interesting region for opto-electronics and optical communication applications. The results of calculation suggest that the cluster effect exists severely in the system. The probabilities of different III-V pairs distributions as a function of composition and temperature have been also obtained. The influence of the cluster effect on miscibility is discussed.

PACC: 7280, 3640