

06.2; 12

© 1990

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $In_x-Ga_{1-x}-As_y-Sb_{1-y}$ ,  
ИЗОПЕРИОДНЫХ К  $GaSb$ , ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ  
ОБЛАСТИ НЕСМЕШИВАЕМОСТИ

А.Н. Баранов, А.А. Гусейнов, А.М. Литвак,  
А.А. Попов, Н.А. Чарыков, В.В. Шерстнев,  
Ю.П. Яковлев

Постановка задачи.

Спектральный диапазон длин волн 2.0–4.0 мкм перспективен для создания волоконно–оптических линий связи III поколения, а также для использования в целях влагометрии и газового анализа. Среди твердых растворов на основе соединений  $A^3B^5$  для создания оптоэлектронных приборов в указанном спектральном диапазоне наибольший интерес представляют  $In-Ga-As-Sb$ , изопериодные к подложке  $GaSb$ . На основе этих растворов методом жидко–фазной эпитаксии реализованы высокоэффективные светодиоды [1, 2], лазеры [3],  $p-i-n$  и лавинные фотодиоды [4, 5] для диапазона 1.8–2.4 мкм. Длинноволновая граница ( $\lambda = 2.4$  мкм) таких приборных структур объясняется в настоящее время наличием обширной области несмешиваемости в системе твердых растворов  $In_x-Ga_{1-x}-As_y-Sb_{1-y}/GaSb$  для составов  $0.24 > x > 0.78$  [6]. Как с научной, так и с сугубо практической точек зрения представляет интерес исследование возможности получения твердых растворов с  $x = 0.24-0.30$ , с тем, чтобы сместить длинноволновую границу оптоэлектронных структур к 2.5–2.6 мкм, поскольку в этой области находится минимум дисперсионных потерь в волоконно–оптических линиях связи.

Целью настоящей работы является определение составов полупроводниковых твердых растворов  $In_x-Ga_{1-x}-As_y-Sb_{1-y}/GaSb$ , доступных методом жидкофазной эпитаксии, и условий их получения.

Для решения этой и подобных задач необходимо уметь количественно строить диаграмму фазовых равновесий расплав–твердое тело (диаграмму плавкости) и твердое тело (I)–твердое тело (II) (поверхность спинодального расплава твердых растворов). В свою очередь для решения таких задач необходимо знать зависимость химических потенциалов компонентов и соединений в сосуществующих жидкой и твердой фазах от состава и температуры.

Термодинамическая модель расплава и твердых растворов.

Для описания избыточных термодинамических функций жидкой фазы используется модель, предложенная нами [7]. Как показано в этой работе, модель позволяет определять коэффициенты актив-

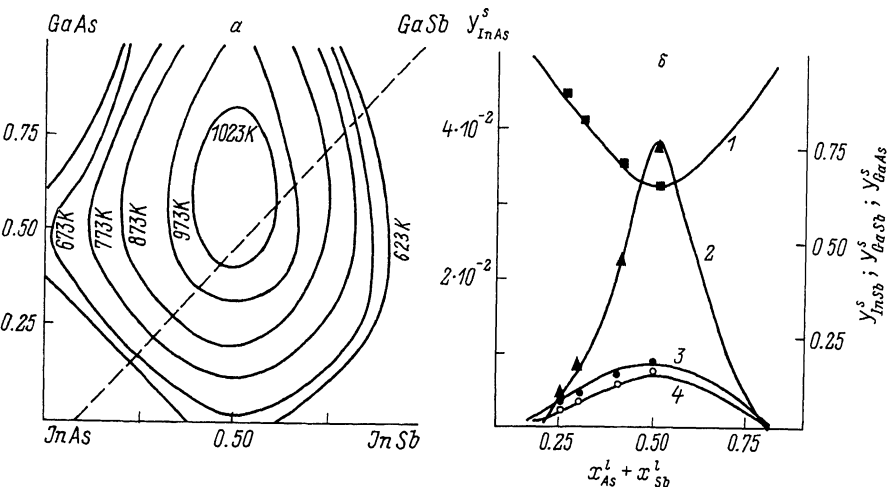


Рис. 1 (а). Изотермические кривые спинопального распада твердых растворов в системе  $In-Ga-As-Sb$ : сплошная линия – расчет, пунктирная линия – составы твердых растворов, изопериодных к  $GaSb$  (а). Зависимость концентраций соединений в твердом растворе  $In-Ga-As-Sb$  (изопериодном к  $GaSb$ ) от суммарной концентрации компонентов  $Y$  группы в расплаве при 873 K; сплошные линии – расчет: 1 –  $GaSb$ , 2 –  $InAs$ , 3 –  $InSb$ , 4 –  $GaAs$ ; точки на линиях – наши данные (б).

ности и химические потенциалы компонентов расплава с высокой точностью.

С помощью полуэмпирического рассмотрения на основе модельного потенциала Леннарда-Джонса для энергии  $A^3-B^5$  связи нами получено следующее выражение для параметра неидеальности ( $\alpha_{ij}^s$ ) в модели квазирегулярных твердых растворов:

$$\alpha_{ij}^s = 8(N_i + N_j)(a_i - a_j)^2 / (a_i + a_j)^2,$$

где  $N_i$  и  $N_j$  – молярные энтальпии  $i$ -го и  $j$ -го соединений, образующих твердый раствор;  $a_i$  и  $a_j$  – периоды их решеток.

Ограничения на получение твердых растворов.

1. Определим границы диффузионной устойчивости нашего твердого раствора, т. е. построим поверхность спинопального распада. Как известно [8], диффузионная устойчивость (в изотермо-изобарических условиях) определяется положительной определенностью матрицы первых производных химических потенциалов компонентов по составу фазы. В рамках используемой модели построение спинопали сводится к решению алгебраического уравнения, порядок которого по переменным состава фазы совпадает с компонентностью

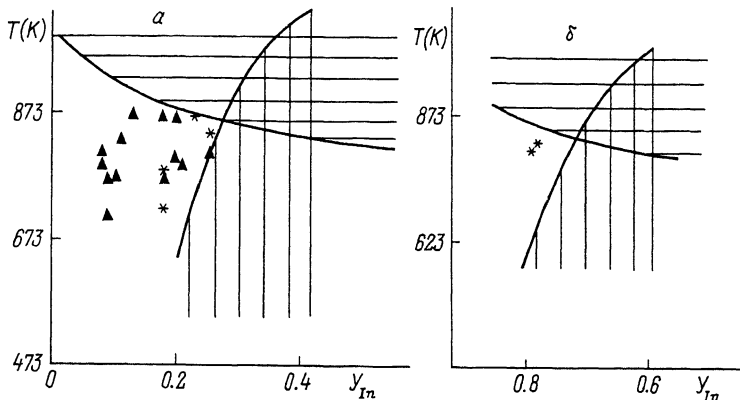


Рис. 2. Ограничения на получение твердых растворов  $In-Ga-As-Sb$  (изопериодных к  $GaSb$ ): вертикальная штриховка – по спиноподальному распаду, горизонтальная – по условию молекулярности; 2(a) – в углу  $GaSb$ , 2(б) – в углу  $InAs$ . Точки – экспериментальные данные [9–15] по максимальным (минимальным) из достигнутых методом ЖФЭ концентрациям  $In$ ; звездочки – наши экспериментальные данные.

системы. Расчет изотермических спиноподальных кривых для системы  $In-Ga-As-Sb$  приведен на рис. 1. Область неустойчивости относительно спиноподального распада расширяется с падением температуры.

2. Существует еще одно (независимое от ограничения по спиноподальному распаду) ограничение на получение твердых растворов, которое впервые формируется нами. Наличие этого ограничения связано с тем, что при всех температурах выше температуры плавления самого легкоплавкого соединения, образующего твердый раствор, существует область составов твердой фазы, в равновесии с которой не находится при данной температуре ни одна жидкая фаза. Эта область прилегает к фигуративной точке легкоплавкого соединения. Здесь и далее под условием молекулярности будем понимать следующее:

$$\sum_i x_A^{i,l} = \sum_i x_B^{i,l} = 0.5. \quad (1)$$

В уравнении (1) фигурируют мольные доли компонентов  $A^3$  и  $B^5$  в жидкой фазе, суммирование идет по всем компонентам расплава. Видно, что при выполнении условия (1) жидкая фаза может быть образована только из соединений  $A^3B^5$  без добавлений чистых компонентов. Для рассматриваемой четырехкомпонентной системы с использованием трех уравнений фазового равновесия и двух урав-

Данные о максимальных из достигнутых методом ЖФЭ концентраций  $In(X-max)$  в углу, прилежащем к  $GaSb$ , и о минимальных из достигнутых методом ЖФЭ концентраций  $In(X-min)$  в углу, прилежащем к  $InAs$  (твердый раствор  $In-Ga-As-Sb$  изопериодичен к  $GaSb$ ).

$x-max$	T(K)	Литературный источник	$x-max$	T(K)	Литературный источник
0.21	790	[9]	0.25	809	[9]
0.20	803	[10]	0.22	802	[11]
0.18	873	[12]	0.09	713	[13]
0.10	773	[13]	0.18	773	[14]
0.20	873	[14]	0.09	773	[15]
0.08	793	[15]	0.08	813	[15]
0.11	833	[15]	0.13	873	[15]
0.23	873	*	0.28	846	*
0.18	783	*	0.18	723	*
$x-min$	T(K)	Литературный источник	$x-min$	T(K)	Литературный источник
0.78	833	*	0.79	823	*

\* Обозначены экспериментальные данные, полученные авторами.

нений Гиббса–Дюгема для жидкой и твердой фаз [8] возможно показать, что при выполнении условия (1) (при  $T=const$ ) концентрации соединений в твердом растворе проходят через экстремум. На рис. 1, б приведен график зависимости концентраций соединений в твердом растворе в зависимости от рассогласования с условием молекулярности (1) для четырехкомпонентной системы  $In-Ga-As-Sb$  (твердый раствор  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  изопериодичен  $GaSb$ ). Область ограничения по условию молекулярности сужается с падением температуры, вырождаясь в точку при температуре плавления самого легкоплавкого из соединений, образующих твердый раствор.

Рассмотрим общие ограничения на примере четырехкомпонентной системы  $In-Ga-As-Sb$  (твердый раствор  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  изопериодичен  $GaSb$ ). На рис. 2 показаны границы ограничений, как функции температуры. Точки пересечений этих границ дают температуру кристаллизации и максимально возможную из достижимых методом ЖФЭ (для всей системы вообще) концентрацию  $In(X-max)$  в углу, прилежащем к  $GaSb$ , и минимально возможную концентрацию  $In(X-min)$  в углу, прилежащем к  $InAs$ . Из рис. 2, а хорошо видно, что  $X-max(857\text{ K})=0.29$ . Таким образом, согласно расчету, получить гетероструктуры  $In_xGa_{1-x}As_y$

$Sb_{1-y}Ga_ySb$ , работающие в спектральном диапазоне длин волн 2.5–2.6 мкм, возможно. Однако такие твердые растворы ( $x=0.24-0.29$ ) будут находиться при температуре эпитаксии практически на границе поверхности спинодального распада. При понижении температуры до комнатной (и тем более до температуры жидкого азота) эти составы оказываются глубоко в области неустойчивости. На рис. 2 и в таблице представлены литературные [9–15] и наши экспериментальные данные по максимальным и минимальным из достигнутых (в соответствующих углах) концентраций  $In$ . Доказательством корректности расчета служит тот факт, что ни одному из авторов методом ЖФЭ не удалось получить составы твердых растворов за границей одного из ограничений; нам удалось максимально приблизиться к этой границе.

В настоящей работе впервые приведено термодинамическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности получения твердых растворов  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  ( $x=0.24-0.29$ ) методом квазиравновесной жидкофазной эпитаксии.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Андаспаева А.А., Баранов А.Н. и др. // ФТП. 1989. Т. 23. № 8. С. 1373–1377.
- [2] Андаспаева А.А., Баранов А.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 7; 1988. Т. 14. № 12. С. 845–849.
- [3] Canea C., Srivastava A.H. et al. // Electron. Lett. 1986. N 19. P. 992–993.
- [4] Андреев И.А., Афраилов М.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 7. С. 15–19.
- [5] Андреев И.А., Афраилов М.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 11. С. 986–991.
- [6] Батура В.П., Видгорович В.М. и др. // Зарубежная электронная техника. 1980. № 12. С. 3–52.
- [7] Гусейнов А.А., Джуртанов Б.Е. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 12. С. 40–44.
- [8] Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
- [9] Jullie A., Jia H. et al. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 75. P. 309–318.
- [10] Karouta F., Mani H. et al. // Rev. Phys. Appl. 1987. V. 22. N 11. P. 1459–1467.
- [11] De Winter J.C., Pollack M.A. et al. // J. Electron. Mater. 1985. V. 14. N 6. P. 729–747.
- [12] Rano H., Miyazawa S. et al. // J. Jap. Appl. Phys. 1979. V. 18. N 11. P. 2183–2189.
- [13] Бочкарев А.Э., Долгинов Л.М. и др. // Изв. АН СССР, Сер.: Неорг. матер. 1983. Т. 13. № 1. С. 13–15.

- [14] Бочкарев А.Э., Гульгазов В.И. и др. // Изв. АН СССР, Сер.: Неорг. матер. 1987. Т. 23. № 10. С. 1610-1613.
- [15] Astles M., Hill H. et al. // J. Electron. Mater. 1986. V. 24. P. 41-49.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе АН СССР,  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
15 января 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 5

12 марта 1990 г.

11

© 1990

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА НА ЭНЕРГОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ЛИТИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ

В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов

Впервые при электронно-стимулированной десорбции обнаружена зависимость вида энергораспределений нейтральных частиц от степени окисления поверхности и показано, что нейтралы могут десорбироваться как в результате внутриатомных, так и в результате межатомных оже-процессов.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) широко используется для анализа адсорбированных слоев и электронных возбуждений на поверхности твердого тела [1]. Однако ее практическое использование сдерживается недостаточным пониманием механизма этого явления, что в значительной мере является следствием ограниченности экспериментальных данных об ЭСД нейтральных частиц. На впервые в контролируемых условиях удалось прямым методом зарегистрировать ЭСД нейтральных частиц [2], измерить их энергораспределения [3] и установить зависимость распределений от температуры подложки [4]. В настоящей работе впервые обнаружена зависимость энергораспределений атомов лития ( $Li$ ) при ЭСД от степени окисления поверхности вольфрама ( $W$ ) и энергии бомбардирующих поверхность электронов.

Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны ранее [3]. Энергораспределения атомов  $Li$  при ЭСД измерялись времяпролетным методом с помощью детектора на основе поверхностной ионизации. В качестве мишени служила  $W$ -лента с преимущественным выходом на поверхность грани (100), которая экспонировалась в кислороде либо при температуре  $T=1550$  К для создания монослойного покрытия кислорода, либо при  $T=1100$  К для создания объемной пленки окисла [5]. Мишень могла охлаж-