

# Твердый раствор $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$ : новый материал инфракрасной оптоэлектроники

## I. Термодинамический анализ условий получения твердых растворов, изопериодных подложкам InAs и GaSb, методом жидкофазной эпитаксии

© Н.А. Чарыков, А.М. Литвак, М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, Ю.П. Яковлев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 мая 1996 г. Принята к печати 22 мая 1996 г.)

Проведен расчет диаграмм фазовых равновесий расплав–твердый раствор (диаграмм плавкости) и твердый раствор (I)–твердый раствор (II) (поверхностей спиноподального распада твердых растворов) в пятикомпонентной системе In–Ga–As–Sb–P (твердые растворы изопериодны подложкам GaSb и InAs). Проведен расчет концентрационных областей твердых растворов изовалентного замещения  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$ , доступных к синтезу, методом жидкофазной эпитаксии.

### 1. Постановка задачи

Многокомпонентные твердые растворы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  на основе InAs и GaSb как тройные (InAsSb, InGaAs), так и четверные (GaInAsSb, InAsSbP, GaAlAsSb) широко используются в настоящее время для создания оптоэлектронных приборов (лазеров [1–4], светодиодов [5], фотодиодов [6,7]) в спектральном диапазоне 2–5 мкм при 300 К. Четверные твердые растворы, изопериодные с подложками InAs и GaSb, имеют важное преимущество перед тройными твердыми растворами, поскольку позволяют изменять ширину запрещенной зоны материала при сохранении периода решетки [8]. В то же время недостатком этих растворов является наличие больших областей составов, недоступных для получения методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), вследствие реализации ограничений: по области несмешиваемости твердых растворов (т. е. области спиноподального распада последних) и по условию молекулярности расплава [9]. Так, например, твердый раствор  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  может быть выращен на подложке GaSb, будучи строго изопериодным последней, лишь в диапазоне  $0 < x < 0.29$ , состав близок к GaSb (что соответствует интервалу изменения  $E_g$  0.72–0.50 эВ), либо  $(1 > x > 0.74, E_g \cong 0.30–0.24 \text{ эВ})$ , состав близок к InAs [10,11]. Твердые растворы  $\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-x-y}/\text{InAs}$ , широко используемые как покрывающие слои в длинноволновых лазерах, также имеют ограниченную область составов, доступную для синтеза методом ЖФЭ:  $0 < 1 - x - y < 0.38$  [12] и т.д. Эти принципиальные термодинамические ограничения не позволяют создавать оптоэлектронные приборы на дискретные длины волн во всем диапазоне 2–5 мкм на основе только одного материала  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  методом ЖФЭ. Широко применяемые в последние годы методы молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксии позволяют в заметной степени нивелировать действие обоих ограничений и расширить область составов доступных твердых растворов. Однако простота и относительная дешевизна ЖФЭ

являются весьма привлекательными для изготовления оптоэлектронных приборов. Необходимость интеграции лазеров и фотодиодов в электронных схемах на основе GaAs и Si привела к появлению целого ряда работ, посвященных выращиванию многокомпонентных растворов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  на этих подложках. Однако, вследствие значительной разницы в периодах решеток твердых растворов на основе GaSb, InAs, InSb и т.д. и подложки GaAs синтез методом ЖФЭ до сих пор не привел к существенным положительным результатам. Указанные недостатки могут быть преодолены путем создания пятикомпонентного твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$ , позволяющего выращивать изопериодные материалы одного качественного состава сразу на четырех подложках: GaSb, InAs, InP, GaAs. Термодинамическому анализу условий ЖФЭ синтеза твердых растворов, изопериодных двум первым подложкам, посвящена настоящая работа.

Цель настоящей работы — определение:

- 1) области существования твердых растворов, соответствующих пятикомпонентной системе, изопериодных подложкам InAs и GaSb, устойчивых относительно спиноподального распада;
- 2) области возможного получения твердых растворов методом ЖФЭ, ограниченной так называемым "условием молекулярности расплава", что отвечает равенству суммарных концентраций компонентов  $\text{A}^{\text{III}}$  и  $\text{B}^{\text{V}}$  в расплаве [13];
- 3) области действия одного из вышеперечисленных ограничений и, таким образом, области составов, доступных для синтеза методом ЖФЭ, и температур двухфазного равновесия.

Для решения подобных задач необходимо прежде всего иметь термодинамическое описание сосуществующих фаз — расплава и твердого раствора изовалентного замещения. Остановимся на них подробнее.

*Модель расплава.* Для описания стандартных химических потенциалов компонентов расплава In, Ga, As, Sb,

**Таблица 1.** Термодинамические функции компонентов и соединений в системе In–Ga–As–Sb–P

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж	$S^0$ , Дж/К	$C_p^l$ , Дж/К	$C_p^s = a + b \cdot T$ , Дж/К,	$T^f$ , К	$\Delta S^f$ , Дж/К
In	-242.8	57.9	31.4	$24.3 + 0.0105 \cdot T$	430	7.6
Ga	-288.8	42.7	28.2	$23.9 + 0.0105 \cdot T$	303	18.5
As	-288.8	35.2	23.0	$21.9 + 0.0093 \cdot T$	1090	18.4
P	-317.0	25.0	20.7	$19.7 + 0.0151 \cdot T$	870	8.0
Sb	-285.6	45.7	29.8	$23.1 + 0.0071 \cdot T$	903	22.7
InSb	-537.0	86.5	67.2	$50.0 + 0.0110 \cdot T$	797	60.1
InAs	-589.4	75.8	67.0	$44.8 + 0.0148 \cdot T$	1210	60.8
InP	-598.0	62.4	62.8	$44.9 + 0.0169 \cdot T$	1333	58.8
GaSb	-596.4	76.4	63.0	$49.0 + 0.0125 \cdot T$	985	66.4
GaAs	-658.6	64.2	67.0	$47.4 + 0.0070 \cdot T$	1513	69.7
GaP	-681.8	52.3	56.1	$43.9 + 0.0070 \cdot T$	1738	74.2

P и расплавленных соединений InAs, GaAs, InSb, GaSb, InP, GaP (а также твердых соединений — см. далее) нами использованы литературные данные по стандартным теплотам образования ( $\Delta H_{298}^0$ ), энтропиям ( $S^0$ ), изобарным теплоемкостям в жидком и твердом состоянии ( $C_p^l$  и  $C_p^s$ ), температурам и энтропиям плавления ( $T^f$  и  $\Delta S^f$ ). Эти данные представлены в табл. 1. Здесь необходимо отметить, что для всех компонентов и соединений (кроме GaP) данные по стандартным термодинамическим функциям вполне надежны.

Согласно немногочисленным литературным данным для GaP, прежде всего по значениям  $\Delta S^f$ , а также и прочим функциям, последние различаются на величины до 10–20 отн.%. Для описания избыточных термодинамических функций компонентов расплава ( $\gamma_i$  — коэффициентов активности) нами использована модель EFLCP, которая ранее с успехом применялась для описания систем  $A^{III}B^V$  (см., например, [14–16]).

Основное уравнение модели EFLCP для системы произвольной компонентности —  $n$  (в нашем случае  $n = 5$ ) имеет следующий вид [16]:

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{j \neq i}^n \alpha_{ij} x_j^2 + \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq i}^n (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) x_j x_k + (2x_i - 1/2) \sum_{j \neq i}^n \beta_{ij} x_j^2 + \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq i}^n x_j x_k [(x_j - x_k) \beta_{kj} + x_j (\beta_{ij} + \beta_{ik}) + (1 - 2x_j) \Psi_{ijk}]. \quad (1)$$

Здесь  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура (К),  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента расплава,  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\Psi_{ijk}$  — параметры модели. Параметр  $\alpha_{ij}$  представляет собой удвоенное изменение свободной энергии Гиббса при образовании 1 моля жидкого соединения  $ij$  из 1 моля жидких компонентов  $i$  и  $j$  без учета вклада энтропии идеального смешения и рассчитывается из данных табл. 1 [16]:

$$\alpha_{ij} = 2(\mu_{ij}^{0l} - \mu_i^{0l} - \mu_j^{0l} + RT \ln 4), \quad (2)$$

где  $\mu_i^{0l}$  и  $\mu_{ij}^{0l}$  — стандартные химические потенциалы компонентов ( $i$ ) и соединений ( $ij$ ). Параметры  $\beta_{ij}$  и  $\Psi_{ijk}$  представляют собой разности свободных энергий образования соединений  $ijj$ ,  $ijj$  и  $ijk$  соответственно, и, поскольку подобные соединения в системах  $A^{III}B^V$  не образуются, мы находили их из данных по диаграммам плавкости соответствующих бинарных, квазибинарных и тройных подсистем системы In–Ga–As–Sb–P (так же как и параметры  $\alpha_{InGa}$ ,  $\alpha_{AsP}$ ,  $\alpha_{SbP}$ ). Эти параметры приведены в табл. 2.

Из данных по стандартным и избыточным термодинамическим функциям компонентов расплава мы имеем возможность рассчитать химические потенциалы всех шести соединений  $A^{III}B^V$  в расплаве (InAs, GaAs, InP,

**Таблица 2.** Параметры неидеальности сосуществующих жидкой и твердой фаз в системе In–Ga–As–P  $P = a + b \cdot T$

Параметр	$a$ , кДж	$b$ , Дж/К
$\alpha_{InGa}$	-14.0	20.9
$\alpha_{AsP}$	-9.0	—
$\alpha_{AsSb}$	24.6	-21.0
$\alpha_{SbP}$	73.5	—
$\beta_{InAs}$	39.2	-41.0
$\beta_{GaAs}$	39.0	-39.0
$\beta_{GaSb}$	21.0	-20.0
$\beta_{InSb}$	56.0	-100.0
$\beta_{InP}$	27.6	-80.0
$\beta_{GaP}$	$-10^5$	—
$\Psi_{InGaAs} = \Psi_{InGaP}$	33.6	-50.0
$\Psi_{InAsP} = \Psi_{GaAsP}$	60.0	—
$\Psi_{InAsSb} = \Psi_{GaAsSb}$	-127.0	100.0
$\Psi_{InSbP} = \Psi_{GaSbP}$	-63.0	—
$2\alpha_{InAsGaAs}^s$	5.7	20.9
$2\alpha_{InPGaP}^s$	18.8	—
$2\alpha_{InAsInP}^s$	2.5	—
$2\alpha_{GaAsGaP}^s$	3.8	—
$2\alpha_{GaAsGaSb}^s$	1.4	27.3
$2\alpha_{InAsInSb}^s$	21.0	—
$2\alpha_{InSbInP}^s$	47.0	—
$2\alpha_{GaSbGaP}^s$	73.9	—

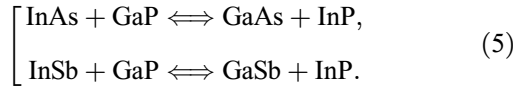
GaP, InSb и GaSb) —  $\mu_{ij}^l$ :

$$\mu_{ij}^l = \mu_{ij}^{0l} + RT [\ln(x_i x_j) + \ln(\gamma_i \gamma_j)]. \quad (3)$$

*Модель твердого раствора.* В качестве компонентов четырехкомпонентного взаимного твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$  будем рассматривать соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  — InAs, GaAs, InP, GaP, GaSb, InSb. Концентрации двух компонентов зависят от концентраций остальных четырех, поскольку справедливо уравнение химического равновесия для фазы переменного состава — твердого раствора [2]:

$$\begin{cases} \mu_{\text{InAs}}^s + \mu_{\text{GaP}}^s = \mu_{\text{GaAs}}^s + \mu_{\text{InP}}^s, \\ \mu_{\text{InSb}}^s + \mu_{\text{GaP}}^s = \mu_{\text{InP}}^s + \mu_{\text{GaSb}}^s, \end{cases} \quad (4)$$

где  $\mu_{ij}^s$  — химический потенциал соединения  $ij$  в твердой фазе. Уравнения (4) являются следствием установления равновесия в протекающих в твердой фазе реакциях:



Рассмотрим вначале образование твердого раствора, строго изопериодного к выбранной подложке. Другими словами, период решетки твердого раствора и подложки совпадает или, согласно правилу Вегера,

$$\begin{aligned} a = a_{\text{InAs}} y_{\text{In}} y_{\text{As}} + a_{\text{GaAs}} y_{\text{Ga}} y_{\text{As}} + a_{\text{InP}} y_{\text{In}} y_{\text{P}} \\ + a_{\text{GaP}} y_{\text{Ga}} y_{\text{P}} + a_{\text{InSb}} y_{\text{In}} y_{\text{Sb}} + a_{\text{GaSb}} y_{\text{Ga}} y_{\text{Sb}}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $a$  — период решетки подложки при 300 К,  $a_{ij}$  — период решетки соединения  $ij$  при 300 К (6.058 для InAs, 5.653 для GaAs, 5.451 для GaP),  $y_i$  — атомная доля в подрешетке  $\text{A}^{\text{III}}(\text{B}^{\text{V}})$ :

$$y_{\text{In}} + y_{\text{Ga}} = y_{\text{As}} + y_{\text{P}} + y_{\text{Sb}} = 1. \quad (7)$$

Для описания избыточных термодинамических функций компонентов твердого раствора — коэффициентов активности соединений  $ij$  в шкале мольной доли —  $\gamma_{ij}^{is}$  нами использована известная модель квазирегулярных твердых растворов. Например, для коэффициента активности InAs справедливо:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{\text{InAs}}^{is} = y_{\text{Ga}}^2 \alpha_{\text{InGa}}^s + y_{\text{P}}^2 \alpha_{\text{AsP}}^s + y_{\text{Sb}}^2 \alpha_{\text{AsSb}}^s \\ + y_{\text{P}} y_{\text{Sb}} (\alpha_{\text{AsP}}^s + \alpha_{\text{AsSb}}^s - \alpha_{\text{PSb}}^s), \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{cases} \alpha_{\text{InGa}}^s = \alpha_{\text{InP}}^s y_{\text{Ga}} y_{\text{P}} + \alpha_{\text{InAs}}^s y_{\text{As}} y_{\text{Ga}} + \alpha_{\text{InSb}}^s y_{\text{Sb}} y_{\text{Ga}}, \\ \alpha_{\text{AsP}}^s = \alpha_{\text{InAs}}^s y_{\text{In}} y_{\text{P}} + \alpha_{\text{GaAs}}^s y_{\text{Ga}} y_{\text{P}}, \\ \alpha_{\text{AsSb}}^s = \alpha_{\text{InAs}}^s y_{\text{In}} y_{\text{Sb}} + \alpha_{\text{GaAs}}^s y_{\text{Ga}} y_{\text{Sb}}, \\ \alpha_{\text{PSb}}^s = \alpha_{\text{InSb}}^s y_{\text{In}} y_{\text{P}} + \alpha_{\text{GaSb}}^s y_{\text{Ga}} y_{\text{P}}. \end{cases} \quad (9)$$

При применении формул (8), (9) для оценки решеточных параметров неидеальности  $\alpha_{ijk}^s$  ( $\alpha_{jik}^s$ ) нами использовалась аппроксимационная формула, полученная в работе [17]; используемые параметры твердой фазы представлены в табл. 2.

При расчете фазовых равновесий с образованием твердых растворов, неизопериодных к подложке, нами проводился учет вклада энергий упругих напряжений, связанных со сжатием–растяжением связей  $\text{A}^{\text{III}}\text{—B}^{\text{V}}$  в твердом растворе, в химические потенциалы:

$$RT \ln \gamma_{ij} = RT \ln \gamma_{ij}^{is} + E_{ij}^{\text{def}}, \quad (10)$$

где

$$E_{ij}^{\text{def}} = C_{0r} [(a - a_{\text{sub}})^2 + 2(a - a_{\text{sub}})(a_{ij} - a)] / a_{\text{sub}}^2, \quad (11)$$

где  $a_{\text{sub}}$  — период решетки подложки,  $C_{0r}$  — константа, которая в общем случае зависит от температуры, типа соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{—}ij$  и ориентации подложки. Пренебрегая относительно слабой зависимостью от первых двух параметров, примем  $C_{0r}$  для ориентации (100) = 4200 кДж/моль и для ориентации (111) = 3000 кДж/моль [17].

Таким образом, для расчета химических потенциалов соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  в твердом растворе —  $\mu_{ij}^s$  имеем

$$\mu_{ij}^s = \mu_{ij}^{0s} + RT \ln y_i y_j + RT \ln \gamma_{ij} + \delta_{ij}^{\text{mut}}, \quad (12)$$

где  $\mu_{ij}^{0s}$  — стандартный химический потенциал соединения  $ij$  в твердом растворе,  $\delta_{ij}^{\text{mut}}$  — вклад в химический потенциал соединения  $ij$  стандартного изменения свободной энергии Гиббса реакции (5). Введем функции

$$\begin{cases} \delta_1^{\text{reac}} = \mu_{\text{GaAs}}^{0s} + \mu_{\text{InP}}^{0s} - \mu_{\text{GaP}}^{0s} - \mu_{\text{InAs}}^{0s}, \\ \delta_2^{\text{reac}} = \mu_{\text{GaSb}}^{0s} + \mu_{\text{InP}}^{0s} - \mu_{\text{GaP}}^{0s} - \mu_{\text{InSb}}^{0s}, \\ \delta_3^{\text{reac}} = \delta_1^{\text{reac}} - \delta_2^{\text{reac}}, \end{cases} \quad (13)$$

$$\begin{cases} \delta_1^{\text{def}} = E_{\text{InP}}^{\text{def}} + E_{\text{GaAs}}^{\text{def}} - E_{\text{InAs}}^{\text{def}} - E_{\text{GaP}}^{\text{def}}, \\ \delta_2^{\text{def}} = E_{\text{InP}}^{\text{def}} + E_{\text{GaSb}}^{\text{def}} - E_{\text{InSb}}^{\text{def}} - E_{\text{GaP}}^{\text{def}}, \\ \delta_3^{\text{def}} = \delta_1^{\text{def}} - \delta_2^{\text{def}}. \end{cases} \quad (14)$$

Тогда для твердого раствора InGaAsSbP

$$\begin{cases} \delta_{\text{InSb}}^{\text{mut}} = y_{\text{Ga}} y_{\text{P}} (-\delta_2^{\text{reac}} + \delta_2^{\text{def}}) + y_{\text{Ga}} y_{\text{As}} (-\delta_1^{\text{reac}} + \delta_1^{\text{def}}), \\ \delta_{\text{GaP}}^{\text{mut}} = y_{\text{In}} y_{\text{Sb}} (-\delta_2^{\text{reac}} - \delta_2^{\text{def}}) + y_{\text{In}} y_{\text{As}} (-\delta_3^{\text{reac}} + \delta_3^{\text{def}}), \\ \delta_{\text{InAs}}^{\text{mut}} = y_{\text{Ga}} y_{\text{Sb}} (\delta_1^{\text{reac}} - \delta_1^{\text{def}}) + y_{\text{Ga}} y_{\text{P}} (\delta_3^{\text{reac}} - \delta_3^{\text{def}}), \\ \text{и т. д.} \end{cases} \quad (15)$$

*Условия фазового равновесия.* Таким образом, для определения состава сосуществующих жидкой и твердой

фаз достаточно решения любых четырех (из шести) уравнений фазового равновесия:

$$\begin{cases} \mu_{InAs}^l = \mu_{InAs}^s, \\ \mu_{InP}^l = \mu_{InP}^s, \\ \mu_{InSb}^l = \mu_{InSb}^s, \\ \mu_{GaSb}^l = \mu_{GaSb}^s, \\ \mu_{GaAs}^l = \mu_{GaAs}^s, \\ \mu_{GaP}^l = \mu_{GaP}^s, \end{cases} \quad (16)$$

Любое пятое уравнение будет линейной комбинацией первых четырех и может быть исключено из системы. Система (16) может быть разрешена относительно четырех независимых переменных из, например, следующего набора:  $x_{Ga}, x_{As}, x_P, x_{Sb}, y_{Ga}, y_{As}, y_{Sb}, T$  ( $x_{In} = 1 - x_{Ga} - x_{As} - x_P - x_{Sb}, y_{In} = 1 - y_{Ga} - y_P - y_{As} - y_{Sb}$ ). Таким образом, мы имеем возможность: 1) задать  $T, y_{Ga}, y_{As}$  и условие изопериодичности какой-либо подложке, например InAs, и в соответствии с уравнением (6) найти  $y_{Sb}$  и  $y_P$ , а в соответствии с системой уравнений (16) состав жидкой фазы —  $x_{Ga}, x_{As}, x_P, x_{Sb}$  (при этом становятся равными нулю функции  $E_{ij}^{def}$  и  $\delta_i^{def}$  в соответствии с уравнениями (11) и (14)); 2) задать  $x_{Ga}, x_{As}, x_{Sb}, x_P$  и в соответствии с системой (6) найти температуру ликвидуса —  $T$  и состава твердого

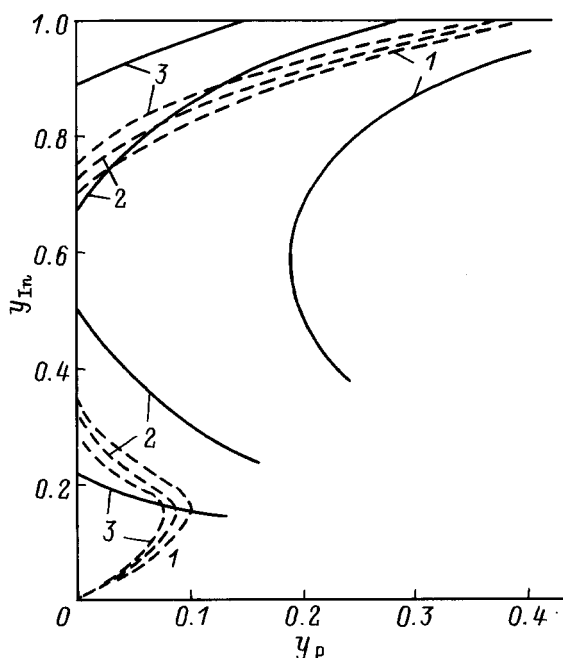
раствора —  $y_{Ga}, y_{As}, y_{Sb}$  (при этом функции  $F_{ij}^{def}$  и  $\delta_i^{def}$  становятся отличными от нуля).

**Ограничения на получение твердых растворов.** Рассмотрим вначале ограничения на получение твердых растворов InGaAsSbP/GaSb(InAs). Согласно рассмотрению, представленному в работе [13], существуют два независимых ограничения на область существования таких твердых растворов: по "условию молекулярности расплава", расширяющееся с ростом температуры, и по спиноподальному распаду твердых растворов, сужающееся с ее ростом.

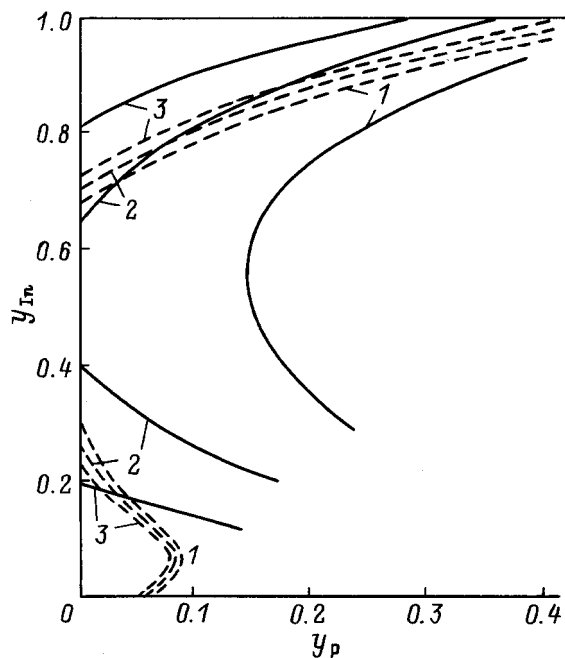
**Ограничение по "условию молекулярности расплава".** Согласно [13], действие этого условия наступает в том случае, когда возможно приготовление расплава исключительно из соединений  $A^{III}B^V$ -InAs, InP, InSb, GaAs, GaSb и GaP без добавок компонентов — In, Ga, As, Sb, P:

$$x_{In} + x_{Ga} = x_{As} + x_P + x_{Sb} = 1/2 \quad (17)$$

Данные расчета составов расплавов, равновесных с твердыми растворами, изопериодными подложкам GaSb (InAs), представлены на рис. 1, 2 для температур 500, 550, 600°C. Данные (здесь и далее) представлены в координатах  $y_{In}$ - $y_P$ . Этих двух независимых переменных состава твердого раствора достаточно для его полного определения, поскольку справедливо условие изопериодичности какой-либо подложке (уравнение (6)) и уравнения нормировки (уравнения (7)). Из рисунков



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости ограничения по условию молекулярности расплава (сплошная линия) и по спиноподальному распаду твердого раствора (пунктирная) для твердых растворов  $In_xGa_{1-x}As_ySb_zP_{1-y-z}$ , изопериодных подложке GaSb, для температур, °C: 1 — 500, 2 — 550, 3 — 600.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости ограничения по условию молекулярности расплава (сплошная линия) и по спиноподальному распаду твердого раствора (пунктирная) для твердых растворов  $In_xGa_{1-x}As_ySb_zP_{1-y-z}$ , изопериодных подложке InAs, для температур, °C: 1 — 500, 2 — 550, 3 — 600.

видно, что область ограничения очень сильно сужается с уменьшением температуры и перестает быть определяющей при температурах ниже 550°C. Отметим, что тот же набор твердых растворов может быть получен также из расплава при  $x_{As} + x_P + x_{Sb} > 1/2$  при тех же температурах, однако этот факт практического значения, по-видимому, не имеет, поскольку Р и As имеют большое парциальное давление пара уже при значениях  $x_{As} + x_P + x_{Sb} > 0.5-0.6$ , что делает эпитаксиальный синтез практически неконтролируемым.

*Ограничение по спиноподобному распаду твердых растворов.* Существование этого ограничения связано с тем, что фаза гомогенного твердого раствора может быть неустойчива. Граница устойчивости рассматриваемого твердого раствора определяется следующим уравнением (твердый раствор не образуется и не распадается на подложке) [2]:

$$\begin{vmatrix} G_{GaGa}^* & G_{GaAs}^* & G_{GaP}^* \\ G_{AsGa}^* & G_{AsAs}^* & G_{AsP}^* \\ G_{PGa}^* & G_{PAs}^* & G_{PP}^* \end{vmatrix} = 0, \quad (18)$$

где  $G_{ij}^* = \partial^2 G^* / \partial y_i \partial y_j$ ,  $G^*$  — та часть средней молярной свободной энергии Гиббса твердого раствора, вторые производные от которой по переменным состава отличны от нуля:

$$\begin{aligned} G^* = & RT [y_{In}y_{As} \ln(y_{In}y_{As}) + y_{Ga}y_{As} \ln(y_{Ga}y_{As}) \\ & + y_{In}y_P \ln(y_{In}y_P) + y_{Ga}y_P \ln(y_{Ga}y_P) \\ & + y_{In}y_{Sb} \ln(y_{In}y_{Sb}) + y_{Ga}y_{Sb} \ln(y_{Ga}y_{Sb})] \\ & + [y_{In}y_{As}\mu_{InAs}^{0s} + y_{In}y_P\mu_{InP}^{0s} + y_{In}y_{Sb}\mu_{InSb}^{0s} \\ & + y_{Ga}y_{As}\mu_{GaAs}^{0s} + y_{Ga}y_P\mu_{GaP}^{0s} + y_{Ga}y_{Sb}\mu_{GaSb}^{0s}] \\ & + y_{In}y_{Ga} [\alpha_{InAsGaAs}^s y_{As} \\ & + \alpha_{InPGaP}^s y_P + \alpha_{InSbGaSb}^s y_{Sb}] \\ & + y_{As}y_P [\alpha_{InAsInP}^s y_{In} + \alpha_{GaAsGaP}^s y_{Ga}] \\ & + y_{As}y_{Sb} [\alpha_{InAsInSb}^s y_{In} + \alpha_{GaAsGaSb}^s y_{Ga}] \\ & + y_{Sb}y_P [\alpha_{InSbInP}^s y_{In} + \alpha_{GaSbGaP}^s y_{Ga}]. \end{aligned} \quad (19)$$

Если твердый раствор распадается на подложке, то в уравнении (18) вместо  $G^*$  должно стоять  $G^{**}$ , определяемое уравнениями (10)–(12):

$$\begin{aligned} G^{**} = & G^* + y_{In}y_{As}E_{InAs}^{def} + y_{Ga}y_{As}E_{GaAs}^{def} \\ & + y_{In}y_P E_{InP}^{def} + y_{Ga}y_P E_{GaP}^{def} \\ & + y_{In}y_{Sb}E_{InSb}^{def} + y_{Ga}y_{Sb}E_{GaSb}^{def}. \end{aligned} \quad (20)$$

Растворы являются неустойчивыми, если определитель в уравнении (18) или его миноры, принадлежащие главной диагонали, неположительны [2]. Таким образом,

для устойчивости твердого раствора требуется (помимо положительности определителя (18)) одновременное выполнение еще и каждого из следующей системы шести неравенств:

$$\begin{vmatrix} G_{ii}^* & G_{ij}^* \\ G_{ji}^* & G_{jj}^* \end{vmatrix} > 0 \quad \begin{cases} i = Ga, & j = As, \\ i = Ga, & j = P, \\ i = As, & j = P. \end{cases} \quad (21)$$

$$G_{ii}^* > 0 \quad \begin{cases} i = Ga, \\ i = As, \\ i = P. \end{cases} \quad (22)$$

Следует отметить, что область неустойчивости (или распада) твердых растворов в случае учета  $E_{ij}^{def}$  уже, чем без учета, т.е. подложка "стабилизирует" распадающиеся твердые растворы.

Вместо вычисления элементов  $G_{ij}^*$  в явном виде нами использовалась конечно-разностная аппроксимация, например

$$\begin{aligned} G_{GaAs}^* \cong & [G^*(y_{Ga} + \Delta, y_{As} + \Delta, y_P) + G^*(y_{Ga}, y_{As}, y_P) \\ & - G^*(y_{Ga} + \Delta, y_{As}, y_P) - G^*(y_{Ga}, y_{As} + \Delta, y_P)] / \Delta^2 \end{aligned} \quad (23)$$

и т.д., где  $\Delta$  — шаг численного дифференцирования, составлявший  $\Delta = 10^{-9}$  отн. ед.

На рис. 1,2 представлены результаты расчета ограничения по спиноподобному распаду твердых растворов

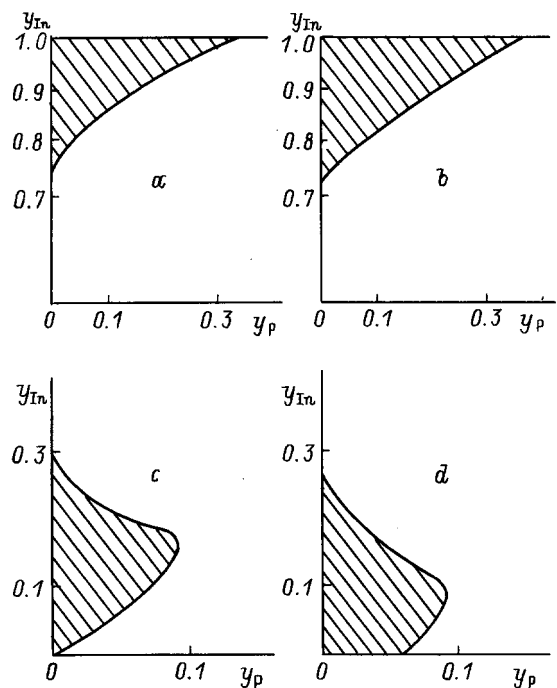


Рис. 3. Общие ограничения на получение твердых растворов  $In_xGa_{1-x}As_ySb_zP_{1-y-z}$ , изопериодных подложке GaSb (a, c) и InAs (b, d).

$InGaAsSbP/GaSb$  ( $InAs$ ) при температурах ЖФЭ 500, 550, 600°C. Из рисунков видно, что эта область ограничений с ростом температуры также деформируется (сужается), хотя и несопоставимо более медленно, чем область ограничения по условию молекулярности расплава.

*Общее ограничение на получение твердых растворов.* В работе [18] нами было показано, что при рассмотрении четырехкомпонентной системы возникает некоторая критическая точка, отвечающая пересечению обоих ограничений. Эта точка показывает, какую экстремально высокую (низкую) концентрацию компонента возможно в принципе получить в твердом растворе, изопериодном заданной подложке, при любой температуре, а также определяет эту температуру двухфазного равновесия. В нашем случае система более вариантна на единицу степени свободы, и совокупность точек пересечения обоих ограничений определяет в самом общем случае моновариантную политермическую кривую. Различные экстремальные составы твердых растворов, таким образом, отвечают различным температурам ЖФЭ (см. рис. 1, 2). Общие области составов, доступных синтезу методом ЖФЭ, представлены на рис. 3. Из рисунка, в частности, видно, что при относительно низких температурах область доступных составов определена ограничением по спиноподобному распаду твердых растворов, а при относительно высоких — обоими ограничениями. Таким образом, нами определена область составов пятикомпонентных твердых растворов, изопериодных подложкам  $InAs$  и  $GaSb$ , которые можно в принципе получить методом ЖФЭ в системе  $In-Ga-As-Sb-P$ .

Таким образом, в настоящей работе: 1) рассмотрены условия получения пятикомпонентных твердых растворов  $InGaAsSbP$ , изопериодных  $InAs$  и  $GaSb$ , методом ЖФЭ во всем интервале составов; 2) проведен расчет диаграммы плавкости системы  $In-Ga-As-Sb-P$  в поле кристаллизации твердых растворов и диаграммы фазовых равновесий твердое тело (I)–твердое тело (II); 3) определены области действия ограничений в ЖФЭ на синтез указанных растворов при данной температуре и определены области составов растворов, доступных в принципе для синтеза методом ЖФЭ.

В последующей работе авторы приведут результаты расчета ряда электрофизических параметров рассматриваемых пятикомпонентных твердых растворов в системе  $In-Ga-As-Sb-P$ : ширины запрещенной зоны, сродства к электрону и энергии спин-орбитального расщепления, а также возможные зонные энергетические диаграммы твердый раствор/подложка.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-5492).

## Список литературы

- [1] Дж.В. Гиббс. *Термодинамика. Статистическая механика* (М., Наука, 1982) с. 584.
- [2] А.В. Сторонкин. *Термодинамика гетерогенных систем* (Л., ЛГУ, 1967) ч. 1, с. 467.
- [3] М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, О.Г. Ершов, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **30**, 678 (1996).
- [4] M. Mebarki, A. Cardi, H. Mani. *J. Appl. Phys.*, **73**, 2360 (1993).
- [5] Т.Н. Данилова, А.Н. Именков, К.Д. Моисеев, И.Н. Тимченко, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **20**, 20 (1994).
- [6] А.И. Андреев, А.Н. Баранов, М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, А.В. Пенцов, Ю.П. Сморякова, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **18**, 50 (1992).
- [7] Yu. Yakovlev, A.N. Baranov, A.N. Imenkov, V.V. Sherstnev. *J. de Phys.* **65**, 3219 (1984).
- [8] A.N. Baranov, A.N. Imenkov, V.V. Sherstnev, Yu. Yakovlev. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3219 (1994).
- [9] А.Н. Баранов, А.Н. Именков, О.П. Капранчик, А.М. Литвак, Н.А. Чарыков, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **16**, 19 (1990).
- [10] A.N. Baranov, N.A. Charykov, A.M. Litvak, V.V. Sherstnev, Yu.P. Yakovlev. *1 Int. Conf. on Epit. Cryst. Growth* (Budapest, 1990) p. 390.
- [11] M. Panish, M. Piegems. *Progress in Solid State Chemistry* (N.Y., 1972) p. 390.
- [12] О. Маделунг. *Физика полупроводниковых элементов III и V групп* (М., Мир, 1967) с. 480.
- [13] А.М. Литвак, Н.А. Чарыков. *ЖФХ*, **66**, 923 (1992).
- [14] А.М. Литвак, Н.А. Чарыков. *ФТП*, **24**, 2106 (1990).
- [15] А.М. Литвак, Н.А. Чарыков. *ЖФХ*, **64**, 2331 (1990).
- [16] А.М. Литвак, Н.А. Чарыков. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **27**, 225 (1991).
- [17] А.М. Литвак, Н.А. Чарыков. *ЖНХ*, **35**, 3008 (1990).
- [18] А.Н. Баранов, А.М. Литвак, К.Д. Моисеев, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. *ЖПХ*, **63**, 976 (1990).

Редактор В.В. Чалдышев

## An $In_xGa_{1-x}As_ySb_zP_{1-y-z}$ solid solution: new material for infrared optoelectronics. I. Thermodynamical analysis of the conditions of LPE synthesis of the solid solutions lattice-matched to $InAs$ and $GaSb$ substrates

N.A. Charykov, A.M. Litvak, M.P. Mikhailova, K.D. Moiseev, Yu.P. Yakovlev

**Abstract** The diagrams of phase equilibria of liquid–solid (melting diagrams) and solid (I)–solid (II) (surfaces of the spinodal decomposition of solid solutions) are calculated for a new quinary  $In-Ga-As-Sb-P$  system (solid solutions are lattice-matched to  $InAs$  and  $GaAs$  substrates). Concentration regions of isovalent  $In_xGa_{1-x}As_ySb_zP_{1-y-z}$  solid solutions which can be synthesized by the LPE method are also determined.