

三元合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$, $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 的亚稳有序无序相变以及相变对于能隙的影响

倪 军 顾秉林 朱嘉麟

(清华大学现代应用物理系 北京 100084)

摘要 根据普适参数紧束缚方法得到的最近邻对原子相互作用能以及改进的 Kikuchi 近似, 我们计算了合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$, $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 的亚稳相图. 在计算亚稳相图时, Ge 原子取为无序分布以消除相分离. 对于亚稳合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$, 相应于亚稳有序无序相转变点的临界转变浓度 x_c 为 0.26, 对于亚稳合金 $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$, x_c 为 0.61. 计算值与实验值符合较好. 根据关联虚晶格近似我们还计算了合金的能隙.

PACC: 6155H, 7125T, 6460

1 引言

近年来, 大量的三元半导体亚稳合金 $(\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}})_{1-x}\text{C}_{2x}^{\text{IV}}$ 通过外延生长技术合成出来^[1-12], 这类合金包括 $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ ^[4,8], $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ ^[3,5,9-10] 和 $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Si}_{2x}$ ^[11-12]. 这些合金是由两种具有不同晶体结构的半导体材料组成的亚稳合金. 对于较小的组分 x , 合金 $(\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}})_{1-x}\text{C}_{2x}^{\text{IV}}$ 呈现出具有 III-V 族化合物特征的闪锌矿结构, 而对于较大的组分 x , 这类合金类似 IV 族元素构成金刚石结构. 在临界组分 x_c , 合金发生从闪锌矿结构到金刚石结构的有序无序相变^[6]. 这种相变对其性质也有重要影响, 实验中发现, 半导体合金 $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 的直接能隙随组分 x 的变化呈现出不寻常的 V 形变化^[4], 在组分 $x_c \sim 0.3$ 处取极小, 与相转变有直接的对应关系. 相应的理论处理主要有两大类, 一类是热力学模型^[4,13-15], 系统由模型哈密顿量描述, 有序无序相变由自由能极小给出. Newman 等人^[4,13] 利用平均场近似计算了相变, Koiller 等人^[14] 和顾秉林等人^[15] 利用 Kikuchi 近似, 考虑了最近邻原子之间的关联研究了相变. 近来, 我们对于合金 $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 给出了一个改进的模型^[21], 处理了排除相分离状态的合金亚稳平衡性质, 得到了与实验相符合的结果. 另一类是生长模型^[16-20], 其中定义了一组确定生长规则的原子结合几率, 生长后合金不再作平衡调整. 以上模型中, 原子对相互作用能或原子结合几率都是作为参数给出的.

本文将处理三元合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 和 $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 的亚稳相变. 对于三元合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$, X-射线^[7], Raman 散射^[10], 以及离子通道方法^[9] 被用来探讨合金

的有序。实验表明,亚稳有序无序相变出现在临界组分 $x_c \sim 0.3$ 处。为了确定三元合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 和 $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 的亚稳相变,我们首先根据普适参数紧束缚方法确定近邻原子相互作用能,然后根据改进的 Kikuchi 方法计算合金的亚稳相图。由于对应于相分离时 Ge 原子为偏析状态,为了消除相分离,在亚稳相图的计算中,Ge 原子取为无序分布。最后,我们根据关联虚晶近邻计算了合金的能隙。

2 方法

合金 $(\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}})_{1-x}\text{C}_{2x}^{\text{IV}}$ 由晶格气体模型描述。我们将理想的闪锌矿结构分成阳离子格点和阴离子格点,每个格点由 A^{III} , B^{V} 和 C^{IV} 原子占据, A^{III} 原子由标号“1”表示, B^{V} 原子由标号“2”表示, C^{IV} 原子由标号“3”表示。 i 原子占据一个阳离子位置或阴离子位置的几率分别用 P_i^+ 和 P_i^- 表示,取向对几率由 P_{ij} 表示,它为一个阳离子格点上 i 原子与一个阴离子格点上 j 原子成键的几率。

取向对几率 P_{ij} 满足以下求和规则,

$$\sum_i P_{ij} = P_j^- \quad (1)$$

和

$$\sum_j P_{ij} = P_i^+ \quad (2)$$

它们表示几率守恒条件。由取向对几率,合金的能量可以表示为

$$E = ZN \sum_{i,j} E_{ij} P_{ij}, \quad (3)$$

这里 $Z = 4$ 是配位数, N 是子晶格中格点数, $E_{ij} = E_{ji}$ 表示最近邻原子对相互作用能。

Harrison 和 Kraut^[22,23] 用普适参数紧束缚方法计算了各种半导体元素和化合物的结合能以及半导体中的替代能。他们的方法是考虑单键能加上近邻键耦合的修正,由于他们的方法不依赖于晶格的周期性,因而可以直接用于我们的情况,也即用近邻原子对相互作用能表示的系统总能量。在普适参数紧束缚方法中^[22],近邻原子对相互作用能由四部分组成:(1) sp 杂化形成能;(2) 杂化之间的键形成能;(3) 由杂化非正交性引起的交叠排斥能;(4) 近邻键与反键之间的耦合能。由此,我们可以得到合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ 的最近邻原子对相互作用能为: $E_{11} = -0.55$, $E_{12} = -1.70$, $E_{13} = -1.59$, $E_{22} = -2.63$, $E_{23} = -2.50$, $E_{33} = -2.30$ 。对于合金 $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$: $E_{11} = 0.92$, $E_{12} = -2.33$, $E_{13} = -0.99$, $E_{22} = -3.95$, $E_{23} = -2.98$, $E_{33} = -2.30$ 。

我们使用改进的 Kikuchi 方法^[21] 计算合金的亚稳相图。系统的状态由极小化 Helmholtz 自由能给出,自由能 F 为

$$F = E - TS, \quad (4)$$

这里 E 是由(3)式表示的相互作用能, T 是温度, S 是组态熵,

$$S = Nk_B \left[-Z \sum_{i,j} P_{ij} \ln P_{ij} + (Z-1) \sum_{i,a} P_i^a \ln P_i^a \right], \quad (5)$$

这里 k_B 是玻耳兹曼常数,取向对几率由极小化自由能 F 确定。序参量 M 依赖于格点几

率 P_i^a ,

$$M = (m_1 + m_2)/2 \quad (6)$$

这里 $m_1 = P_1^c - P_1^a$, $m_2 = P_2^a - P_2^c$.

取向对几率 P_{ij} 满足归一化条件

$$\sum_{i,j} P_{ij} = 1. \quad (7)$$

电子 A^{III} 与 B^{V} 原子具有相同的组分, 我们得到另一个约束

$$P_1^a + P_1^c = P_2^a + P_2^c. \quad (8)$$

用 P_{ij} 表示, 我们得到

$$\sum_{i,j} (a_{ij} - b_{ij}) P_{ij} = 0, \quad (9)$$

这里

$$a_{ij} = \frac{1}{2} (3-i)(2-i) + \frac{1}{2} (3-j)(2-j), \quad (10)$$

$$b_{ij} = (3-i)(i-1) + (3-j)(j-1). \quad (11)$$

由于亚稳合金的热平衡基态处在相分离区域, 这样我们须考虑合金的非平衡性质. 实验上, 相分离是通过高度混合态快速淬火而消除, 这样我们可以认为 Ge 原子是无序分布的, 而不是相分离时的偏析. 相应于 Ge 原子无序有三个约束方程,

$$\sum_j P_{3j} = x, \quad (12)$$

$$\sum_i P_{i3} = x, \quad (13)$$

和

$$P_{33} = P_3^a P_3^c. \quad (14)$$

借助于 P_{ij} , 它们可以表示为

$$\sum_{i,j} c_{ij} P_{ij} - x = 0, \quad (15)$$

$$\sum_{i,j} d_{ij} P_{ij} - x = 0, \quad (16)$$

$$\sum_{i,j} e_{ij} P_{ij} - x^2 = 0, \quad (17)$$

这里,

$$c_{ij} = (i-1)(i-2)/2, \quad (18)$$

$$d_{ij} = (j-1)(j-2)/2, \quad (19)$$

$$e_{ij} = (i-1)(j-1)(i-2)(j-2)/4. \quad (20)$$

相应于约束方程(10), (11), (15), (16), (17), 我们引入五个待定 Lagrange 参数 λ_1 , λ_2 , λ_3 , λ_4 , 和 λ_5 , 并对 P_{ij} 求自由能的极小, 得到以下自然迭代方程,

$$P_{ij} = (P_i^c P_j^a)^{3/4} \exp \left[-\beta E_{ij} + \frac{\lambda_1}{2} + \frac{\lambda_2}{2} (a_{ij} - b_{ij}) + \frac{\lambda_3}{2} c_{ij} + \frac{\lambda_4}{2} d_{ij} + \frac{\lambda_5}{2} e_{ij} \right] \quad (21)$$

这里 $\beta = (k_B T)^{-1}$, 对于固定的温度 T 和组分 x , 用式(21)进行 P_{ij} 的 Kikuchi 自然迭代计算, P_i^a 由式(1)、(2)给出, 对于每次迭代过程, 待定 Lagrange 参数由最陡下降法

确定。由此,我们完成亚稳相图的计算。

在能隙的计算中,我们使用Vogl的经验参数紧束缚方法^[25]并结合关联虚晶近似^[14,15],其中能带结构参数由计算出的统计参数如格点占据几率 P_i^a 和取向对几率 P_{ij} 对 $A^{III}B^V$ 和 C^{IV} 半导体能带结构参数进行权重统计平均。在我们的计算中,权重平均采用文献[15]的方法,紧束缚近似使用 Vogl, Hjalmarson 和 Dow 的关于 $A^{III}B^V$ 半导体化合物和 C^{IV} 元素半导体的经验参数紧束缚模型^[25]。

3 结果

对于合金 $(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$, 我们计算了它的亚稳相图,图 1 为合金 $(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$ 的

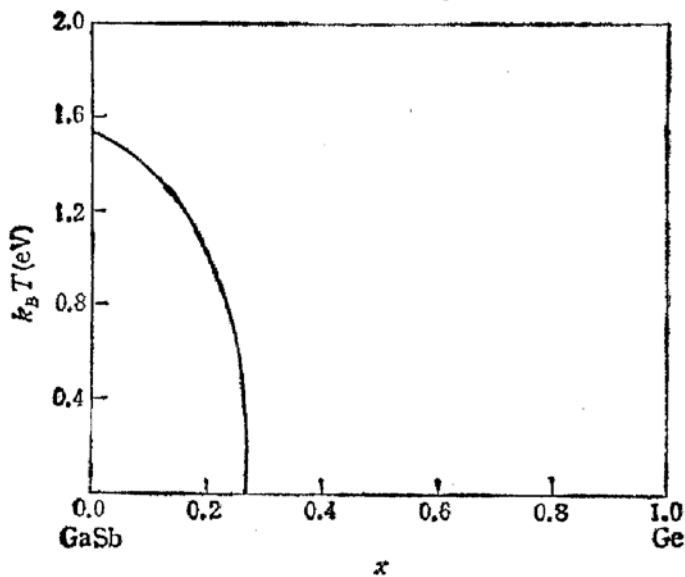


图 1 三元合金 $(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$ 的温度随组分 x 变化的亚稳相图

亚稳相图。从图 1 可以看出,亚稳有序无序相变的临界组分 x_c 约为 0.26,而实验值约为 0.3^[7]。由于我们的计算没有可调参数,所以理论与实验值的符合是相当好的。从计算出的近邻对关联几率可以看出 Ge 原子趋向于与 Ga 原子成对而不是与 Sb 成对,并且 Ga—Ga 和 Sb—Sb 最近邻对数是非常小的,这一点与生长模型假定不存在 Ga—Ga, Sb—Sb 近邻对在定性上是相一致的。由于某一最近邻原子对数的增加或减少涉及其它近邻原子对的增加和减少,分析近邻对关联几率不能简单比较原子对相互作用能 E_{ij} , 但近邻对关联几率主要

是由原子对相互作用能决定的。对于合金 $(InP)_{1-x}Ge_{2x}$, 计算出的亚稳相图如图 2 所示,从图 2 可以看出它的亚稳有序无序相变的临界组分约为 0.61,它大于 $(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$ 的临界组分。和最近邻对几率一样,相转变的临界组分是由相互作用能与组态熵所决定。对于亚稳合金 $(InP)_{1-x}Ge_{2x}$ 的结构与相转变目前尚无实验,由于我们计算出的该合金的相变临界组分明显大于 $(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$ 的相变临界组分,所以我们期望实验上能制备合金 $(InP)_{1-x}Ge_{2x}$ 并进行结构分析。

对于合金 $(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$, 我们用计算得到的取向对几率 P_{ij} 计算了它

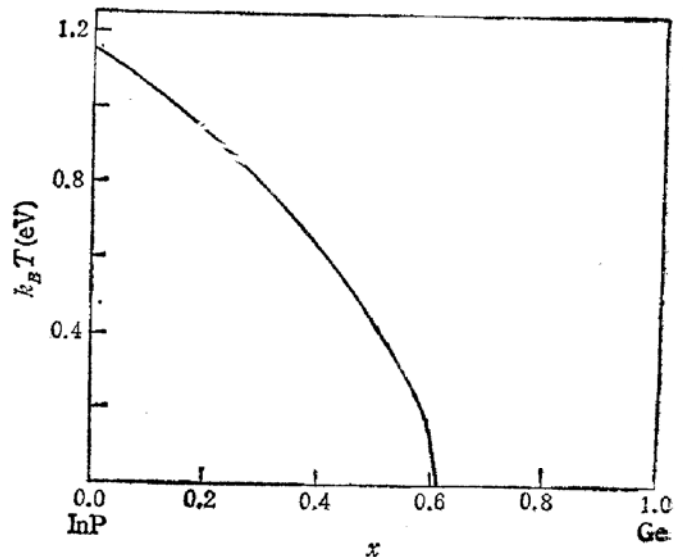


图 2 三元合金 $(InP)_{1-x}Ge_{2x}$ 的温度随组分 x 变化的亚稳相图

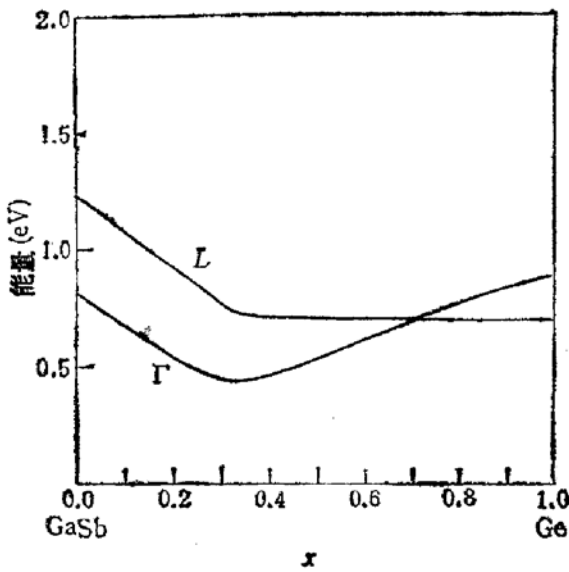


图 3 在布里渊区 Γ 点和 L 点处合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_x$ 的能隙随组分 x 的变化

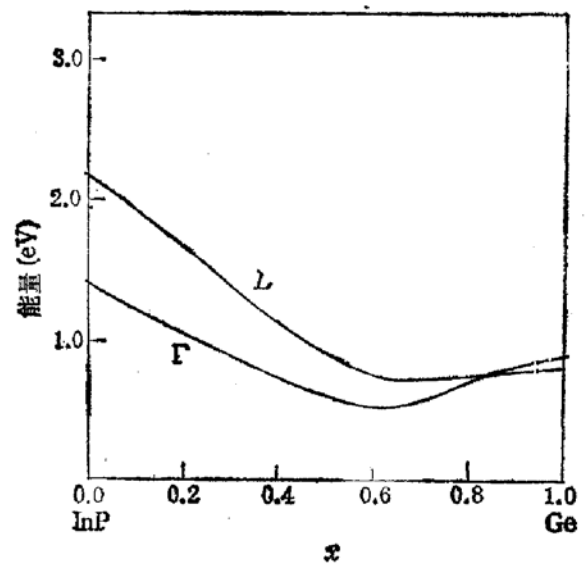


图 4 在布里渊区 Γ 点和 L 点处合金 $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_x$ 的能隙随组分 x 的变化

的能隙。图 3 表示在第一布里渊区的 Γ 点 $[\mathbf{k} = (0, 0, 0)]$ 和 L 点 $[\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a_L}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$ (a_L 为晶格常数) 相对于价带顶处的能隙。可以看到相应于临界组分 x_c , 能隙有一个 V 形弯曲。合金 $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_x$ 的能隙在 $x < 0.71$ 是直接的, 而当 $x > 0.71$ 则变为 L 点处间接的。同样我们还计算了合金 $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_x$ 的能隙, 如图 4 所示, 合金 $(\text{InP})_{1-x}\text{Ge}_x$ 的能隙相应于临界组分有一个 V 形弯曲。当组分 $x < 0.88$ 时, 它的能隙是直接的, 而当 $x > 0.88$ 时则变为 L 点处间接的。

参 考 文 献

- [1] J.E. Greene. J. Vac. Sci. Technol., 1983, **B1**:229.
- [2] J.L. Zilko and J.E. Greene. J. Appl. Phys., 1980, **51**: 1549; 1980, **51**: 1560.
- [3] K.C. Cadien, A.H. Eltoukhy and J.E. Greene. Appl. Phys. Lett., 1981, **38**:773.
- [4] K.E. Newman, A. Lastras-Martinez, B. Kramer, S.A. Barnett, M.A. Ray, J.D. Dow, J.E. Greene and P.M. Raccach. Phys. Rev. Lett., 1983, **50**:1466.
- [5] K.C. Cadien, B.C. Muddle and J.E. Greene. J. Appl. Phys., 1984, **55**:4177.
- [6] I. Banerjee, D.W. Chung and H. Kroemer. Appl. Phys. Lett., 1985, **46**:494.
- [7] S.I. Shah, B. Kramer, S.A. Barnett and J.E. Greene. J. Appl. Phys., 1986, **59**: 1482.
- [8] L.T. Romano, I.M. Robertson, J.E. Greene and J.E. Sundgren. Phys. Rev., 1987, **B36**:7523.
- [9] A.D.F. Kahn, J.A. Eades, L.T. Romano, S.I. Shah and J.E. Greene. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**:682.
- [10] T.C. McGlenn, M.V. Klein, L.T. Romano and J.E. Greene. Phys. Rev., 1988, **B38**: 3362.
- [11] D.H. Mei, Y.W. Kim, D. Lubben, I.M. Robertson and J.E. Greene. Appl. Phys. Lett., 1989, **55**: 2649.
- [12] A. Lastras-Martinez, G. Rodriguez-Pedroza, D.H. Mei, B. Kramer, D. Lubben, and J.E. Greene. Phys. Rev., 1991, **B43**: 14035.
- [13] K.E. Newman and J.D. Dow. Phys. Rev., 1983, **B27**:7495.
- [14] B. Koiller, M.A. Davidovich, and R. Osorio. Solid State Commun., 1985, **55**:861.
- [15] B.L. Gu, K.E. Newman and P.A. Fedders. Phys. Rev., 1987, **B35**: 9135.
- [16] H. Holloway and L.C. Davis. Phys. Rev. Lett., 1984, **53**:830.
- [17] K. Kim and E.A. Stern. Phys. Rev., 1985, **B32**:1019.
- [18] L.C. Davis and H. Holloway. Phys. Rev., 1987, **B35**: 3823.
- [19] H. Holloway and L.C. Davis. Phys. Rev., 1987, **B35**:2767.

- [20] G.F. Preger, C.M. Chava, and B. Koiller. Phys. Rev., 1988, **B38**:13447.
- [21] B.L. Gu, J. Ni, and J.L. Zhu. Phys. Rev., 1992, **B45**:4071.
- [22] W.A. Harrison and E.A. Kraut. Phys. Rev., 1988, **B37**:9244.
- [23] E.A. Kraut and W.A. Harrison. J. Vac. Sci. Technol., 1984, **B2**:734; 1985, **B2**:1267.
- [24] R.Kikuchi. J.Chem. Phys., 1974, **60**:1071.
- [25] P.Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow. J.Phys. Chem. Solids, 1983, **44**:353.

Metastable Order-Disorder Phase Transition of the Alloys (GaSb)_{1-x}Ge_{2x}, (InP)_{1-x}Ge_{2x} and Effects on Energy Gaps

Ni Jun, Gu Binglin and Zhu Jialin

(Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The metastable phase diagrams of the alloys (GaSb)_{1-x}Ge_{2x}, (InP)_{1-x}Ge_{2x} are calculated based on the modified Kikuchi approximation with the interaction energies of the nearest-neighbor atom pairs computed by the universal parameter tight-binding method. Ge atoms are taken to be randomly distributed in order to avoid segregation in the computation of the metastable phase diagrams. There is a metastable order-disorder transition point at $x_c = 0.26$ for the alloy (GaSb)_{1-x}Ge_{2x} and at $x_c = 0.61$ for (InP)_{1-x}Ge_{2x}. The results are in good agreement with the experiments. Finally, band-gaps of the alloys are calculated.

PACC: 6155H, 7125T, 6460