

五元系组分空间的几何表示以及晶格常数与能带和互溶隙的计算*

徐自亮 徐万劲 李 力 杨澄清 刘弘度

(北京大学物理系及国家介观物理重点实验室 北京 100871)

摘要 本文将五元系分为两大类; 并提出用三维空间中的立体图形展示五元系化合物的组分分布; 提出了五元系化合物的晶格常数和禁带宽度以及互溶隙范围的计算公式, 并在此基础上计算了与 GaAs 衬底晶格匹配的 AlGaInPAs 的等禁带宽度曲线和互溶隙的范围

PACC: 6855, 7820B, 7865

1 引言

包括砷化物、磷化物和氮化物在内 III-V 族多元化合物体系的禁带宽度分布非常广, 不但覆盖了可见光波段, 并向两边延伸到红外和紫外波段。因此长期以来受到人们广泛的关注。目前已有许多基于 III-V 族多元化合物的器件产品, 如各种颜色的可见光发光二极管(LEDs)、激光二极管(LDs)和光电探测器等, 在许多领域内都得到了应用。

与 III-V 族三元和四元系化合物半导体材料相比, 五元系有自己独到的优势: 它具有三个组分自由度。这意味着可以独立地调整五元系材料的组分、晶格常数和禁带宽度。换句话说, 相同晶格常数和禁带宽度的五元系材料可以具有不同的固相组分, 与组分有关的各种光电性质也可以不同, 如折射率、禁带宽度 E_g 在 E_C 和 E_V 之间的分配值等。这有益于获得比较理想的异质结构。当然, 五元系也有自身的缺点: 可控因素过多。

III-V 族五元系材料最大的应用前景在于制作红光发光器件。AlGaAs 和 GaInPAs 是制作红光发光器件的两类重要材料。但是, 为了兼顾人眼的视觉函数和材料本身的特性, AlGaAs 超高亮度红光发光管的最短发光波长为 650nm, 而且此时 AlGaAs 的组分已经靠近间接带隙区, 因此发光效率不能令人满意; GaInPAs 虽然是直接带隙材料, 但它的最短波长极限仍不能突破 650nm。III-V 族五元系材料 AlGaInPAs 的带隙范围可完全涵盖上述两类

* 本项目得到国家自然科学基金的资助, 项目编号为 69476001

徐自亮 男, 1969 年出生, 理学博士, 从事光电子学方面的研究, 目前通讯地址: 中国科学院国家微重力实验室及力学研究所, 北京 100080

徐万劲 男, 1963 年出生, 工程师, 从事光电子学方面的研究

刘弘度 男, 1938 年出生, 教授, 从事光电子学和通讯方面的研究

1997-07-09 收到, 1998-04-10 定稿

材料的带隙范围;另外,五元系材料在固定禁带宽度的情况下,仍能够调节自身的组分,使之远离间接带隙区域,从而达到改善自身发光效率的目的

但是到目前为止,绝大多数对III-V族多元化合物体系的研究都局限于三元和四元系统,很少有关于五元系的报道^[1].本文作者曾在正规溶液近似的基础上推导出一套描述五元系固液相平衡界面的方程,并计算出AlGaInPAs/GaAs晶格匹配体系的固液相图;根据计算结果,我们用液相外延方法在GaAs衬底上成功地生长出了AlGaInPAs材料^[2].

本文讨论了III-V五元系化合物的分类和组分分布的几何表示方法,并给出了五元系化合物的晶格常数和禁带宽度以及互溶隙范围的计算公式.最后作为例子,给出了AlGaInPAs/GaAs晶格匹配体系的等能隙曲线和互溶隙

2 III-V族五元系化合物的分类

从元素构成的角度,可以将III-V族五元系化合物分为两大类:一类由两种III族元素和三种V族元素或两种V族元素和三种III族元素组成,即 $A^{III}B^{III}C^{III}D^VE^V$ 或 $A^{III}B^{III}C^VD^VE^V$,化学组成可表示为 $A_xB_yC_{1-x-y}D_zE_{1-z}$ 或 $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$;另一类由四种III族元素和一种五族元素或一种III族元素和四种V族元素组成,即 $A^{III}B^{III}C^{III}D^{III}E^V$ 或 $A^{III}B^VC^VD^VE^V$,化学组成为 $A_xB_yC_zD_{1-x-y-z}E$ 或 $AB_xC_yD_zE_{1-x-y-z}$.以上两类III-V族五元系化合物都有三个组分自由度,因此可以相对独立地调节其固相组分、晶格常数和禁带宽度等

III-V族五元系化合物可以看作是由多种二元、三元或四元化合物混溶而成.因此第一类III-V族五元系化合物可以看作是由六种二元化合物,或九种三元化合物,或五种四元化合物经充分混溶而形成的;第二类五元系化合物可以看作是由四种二元化合物,或六种三元化合物,或四种四元化合物经充分混溶而形成的

3 III-V族五元系的组分空间

多元体系的组分分布可以采用几何方法描述.例如:三元系化合物的组分分布可用直线段表示;二维的正四边形和正三角形可用来描述四元系 $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ 和 $A_xB_yC_{1-x-y}D$ 的组分分布^[3].由于III-V族五元系化合物需要三个参数才能完整地描述其组分,因此它们对应于三维空间中一定的立体图形:图1所示的三棱柱可描述第一类III-V族五元系化合物 $A_xB_yC_{1-x-y}D_zE_{1-z}$ 组分空间:三棱柱的六个顶点代表其中的六种二元化合物,九条棱代表九种三元化合物,五个面代表五种四元系化合物;而在三棱柱内的每一个几何点都代表具有唯一确定组分的五元系化合物 $A_xB_yC_{1-x-y}D_zE_{1-z}$;图2所示的正四面体则可用来描述第二类III-V族五元系化合物:四个顶点代表该类五元系化合物中所包含的四种二元化合物,六条棱代表六种三元系化合物,四个面代表四种四元化合物.而任一具有确定组分的五元系化合物 $A_xB_yC_zD_{1-x-y-z}E$ 都可以找到一位于正四面体内的点,此点的坐标可完全描述该五元化合物的组分.而且,五元系化合物的性质,尤其是与组分有关的性质,都可以在其组分分布图形中找到相应的曲线或曲面.当然,为了简捷直观的目的,也可用晶格匹配平面内的曲线表示晶格匹配系统的性质

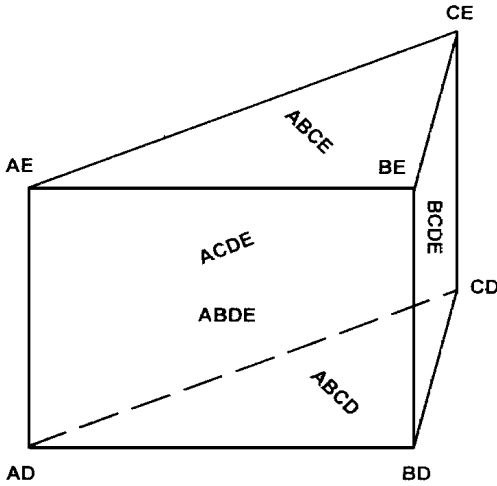


图 1 III-V 族五元系化合物 $A^{III}B^{III}C^{III}D^VE^V$ 的组分分布的几何表示

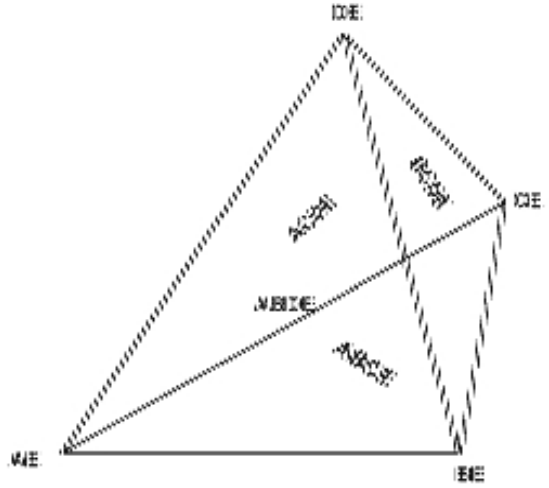


图 2 III-V 族五元系化合物 $A^{III}B^{III}C^{III}D^VE^V$ 的组分分布的几何表示

4 五元系化合物的晶格常数与禁带宽度的计算

多元系化合物的晶格常数遵循维加德 (V egard) 定律, 即由二元化合物的晶格常数线性内插和叠加得出多元系化合物的晶格常数; 而多元系的禁带宽度则需在线性叠加的基础上再加上高次项的修正^[3].

我们认为在五元系中维加德 (V egard) 定律仍是有效的, 即五元系晶格常数可以表示为:

$$a = \sum_{i,j} x_i x_j a_{ij} \quad i, j \quad (1)$$

式中 a 和 a_{ij} 分别是五元系和二元化合物的晶格常数, i, j 是五元系化合物所含的两种不同族别的元素, x_i, x_j 是其在五元系中的摩尔百分比

五元系合金的禁带宽度可以用下式计算

$$E_g = \sum_{i,j} x_i x_j E_g(ij) + \sum_{i,j,k} x_i x_j x_k \delta(ijk) + \dots \quad i, j, k \quad (2)$$

式中 $E_g, E_g(ij)$ 分别是五元系和二元系化合物的禁带宽度, 是三元系能带弯曲参数

5 III-V 族五元系化合物中的互溶隙

根据前人的研究结果^[2], 只有当一多元体系的吉布斯自由能函数出现两个极小值时, 系统才有可能发生相分离现象, 此时函数必然存在拐点, 所以可用多元系统自由能函数拐点的轨迹描述该系统的互溶隙的边界. 在五元系中, 吉布斯自由能函数的拐点轨迹是 T 与五元系统的组分参数 x, y, z 构成的四维空间中的旋结面, 当限定系统温度 T 和晶格常数, 即满足晶格匹配条件时, 其拐点轨迹便蜕化为平面内的旋结线

假定五元系化合物的组分参数为 x, y, z , 其吉布斯自由能函数为 $F(x, y, z)$, 根据前面

所述的条件可得^[2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x^2} \frac{\partial F}{\partial z^2} - \left(\frac{\partial F}{\partial x \partial z} \right)^2 &= 0 \\ \frac{\partial F}{\partial y^2} \frac{\partial F}{\partial z^2} - \left(\frac{\partial F}{\partial y \partial z} \right)^2 &= 0 \\ \frac{\partial F}{\partial x^2} \frac{\partial F}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial F}{\partial x \partial y} \right)^2 &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)便是五元系中互溶隙边界所满足的一般方程 从上式中任选两个方程,便可计算出五元系统的互溶隙边界

根据正规溶液近似, III-V 族五元系化合物 $A_x B_y C_{1-x-y} D_z E_{1-z}$ 的吉布斯自由能可以表示为^[2]:

$$\begin{aligned} F = & \omega_{AD} x z + \omega_{AE} x (1-z) + \omega_{BD} y z \\ & + \omega_{BE} y (1-z) + \omega_{CD} (1-x-y) z \\ & + \omega_{CE} (1-x-y) (1-z) + \alpha_{AD-BD} x y z \\ & + \alpha_{AD-CD} x (1-x-y) z + \alpha_{BD-CD} y (1-x-y) (1-z) \\ & + \alpha_{AE-BE} x y (1-z) + \alpha_{AE-CE} x (1-x-y) (1-z) \\ & + \alpha_{BE-CE} y (1-x-y) (1-z) + \alpha_{AD-AE} x z (1-z) \\ & + \alpha_{BD-BE} y z (1-z) + \alpha_{CD-CD} (1-x-y) z (1-z) \\ & + RT [x \ln x + y \ln y + z \ln z \\ & + (1-x-y) \ln (1-x-y) + (1-z) \ln (1-z)] \end{aligned} \quad (4)$$

式中 ω_{j-ij} 是五元系中次最近邻原子对之间的相互作用参数; α_{j-ij} 是三元系的相互作用参数; R 是理想气体常数; T 是五元系统所具有的绝对温度

所以五元系化合物 $A_x B_y C_{1-x-y} D_z E_{1-z}$ 中互溶隙的边界所满足的方程可以表示为:

$$\begin{aligned} & \{RT(1-y) - 2x(1-x-y) [z\alpha_{AD-CD} + (1-z)\alpha_{AE-CE}]\} \\ & \quad \times \{RT - 2z(1-z) [x\alpha_{AD-AE} + y\alpha_{BD-BE} + (1-x-y)\alpha_{CD-CE}]\} \\ & \quad - \{x(1-x-y)z(1-z) [(\omega_{AD} - \omega_{CD} + \omega_{CE} - \omega_{AE}) \\ & \quad + y(\alpha_{AD-BD} - \alpha_{BD-CD} - \alpha_{AE-BE} + \alpha_{BE-CE}) \\ & \quad + (1-2x-y)(\alpha_{AD-CD} - \alpha_{AE-CE}) \\ & \quad + (1-2z)(\alpha_{AD-AE} - \alpha_{CD-CE})]\}^2 = 0 \\ & \{RT(1-x) - 2y(1-x-y) [z\alpha_{BD-CD} + (1-z)\alpha_{BE-CE}]\} \\ & \quad \times \{RT - 2z(1-z) [x\alpha_{AD-AE} + y\alpha_{BD-BE} + (1-x-y)\alpha_{CD-CE}]\} \\ & \quad - \{y(1-x-y)z(1-z) [(\omega_{BD} - \omega_{CD} + \omega_{CE} - \omega_{BE}) \\ & \quad + x(\alpha_{AD-BD} - \alpha_{AD-CD} - \alpha_{AE-BE} + \alpha_{AE-CE}) \\ & \quad + (1-x-2y)(\alpha_{BD-CD} - \alpha_{BE-CE}) \\ & \quad + (1-2z)(\alpha_{BD-BE} - \alpha_{CD-CE})]\}^2 = 0 \\ & \{RT(1-y) - 2x(1-x-y) [z\alpha_{AD-CD} + (1-z)\alpha_{BE-CE}]\} \\ & \quad \times \{RT(1-x) - 2y(1-x-y) [z\alpha_{BD-CD} + (1-z)\alpha_{BE-CE}]\} \\ & \quad - \{xy\{RT + (1-x-y) [z(\alpha_{AD-BD} - \alpha_{BD-CD} - \alpha_{AD-CD}) \\ & \quad + (1-z)(\alpha_{AE-BE} - \alpha_{BE-CE} - \alpha_{AE-CE})]\}^2 = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

6 AlGaInPAs/GaAs 体系

多元系化合物与组分有关的各种性质, 都可在多元系化合物组分空间中找到对应的曲线或曲面. 对于五元系化合物, 由于其组分几何表示是三维图形, 用其中的曲面来表示五元系化合物的各种性质比较复杂, 不够直观. 在一般情况下, 多元系材料的外延生长总是在一定的衬底上进行, 这相当于限定了多元系材料的晶格常数, 所以我们可以五元系与某一衬底材料晶格匹配平面内找到表示多元系某一性质的曲线. 图 3 是我们利用式 (1) 和式 (2) 计算的 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ 晶格匹配体系的等能隙曲线图, 图 4 是其互溶隙的范围图. 在图 3 和图 4 中画有曲线的部分是满足晶格匹配条件的五元系化合物 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}$ 的组分范围, 其边界是四种四元系材料满足与 GaAs 衬底晶格匹配的组分线. 而且, 在图 3 和图 4 中只给出了 x, y 的数值, z 的数值由晶格匹配条件决定. 计算所需的所有二元

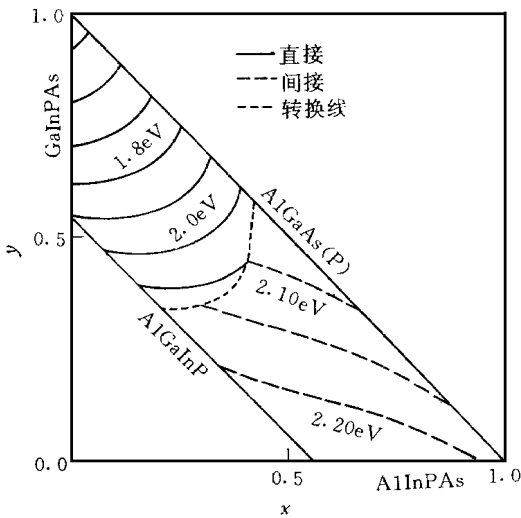


图 3 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ 晶格匹配体系等能隙曲线

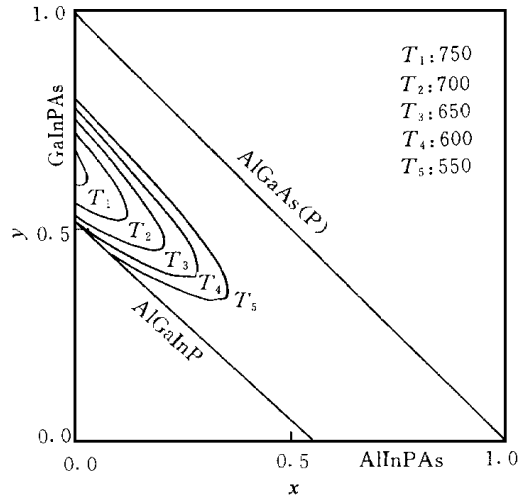


图 4 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ 晶格匹配体系中的不互溶隙的范围

化合物的能带参数、晶格常数和三元系的能带弯曲参数都列在表 1、表 2 和表 3 中^[4,5]. 值得注意的是, 在计算图 3 中的等能隙曲线时, 我们只考虑了三元系的能带弯曲参数, 而 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ 晶格匹配体系的最大直接能隙值已达 2.1eV 以上. 我们在实验中发现, 在计算五元系的能隙时, 还应考虑四元系的能带弯曲参数. 我们的实验结果表明, 在考虑了四元系的能带弯曲参数以后, $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ 晶格匹配体系的最大直接能隙值可达 2.2eV 以上. 从图 4 可以看出, 在 800 以上 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ 体系不存在互溶隙, 而其不同温度下的互溶隙曲线与 y 轴的交点也是四元系 GaInPAs 在同一温度时的互溶隙边界曲线与 GaAs 晶格匹配线的交点. 这与以前的研究结果是一致的^[6].

表 1 二元化合物的各种参数

| 化合物 | 不同能隙的数值/eV | | | 晶格常数/nm |
|-------|----------------|---------|---------|----------|
| | Γ (000) | X (100) | L (111) | |
| A lP | 3.6 | 2.42 | 4.0 | 0.5462 |
| A lAs | 2.95 | 2.153 | 3.3 | 0.56611 |
| GaP | 2.74 | 2.26 | 3.0 | 0.54495 |
| GaAs | 1.439 | 1.961 | 1.769 | 0.564191 |
| InP | 1.34 | 2.04 | 1.87 | 0.586875 |
| InAs | 0.359 | 2.1 | 1.6 | 0.60584 |
| A lSb | 2.25 | 1.52 | 1.85 | 0.6135 |
| GaSb | 0.69 | 1.11 | 0.765 | 0.6094 |
| InSb | 0.175 | 1.0 | 0.63 | 0.647877 |

表 2 三元系能带弯曲参数

| 三元系 | 不同能带的能带弯曲参数 | | |
|-----------|----------------|---------|---------|
| | Γ (000) | X (100) | L (111) |
| (A lGaP) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (A lGa)As | 0.26 | 0.02 | 0.45 |
| (A lGa)Sb | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (A lIn)P | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (A lIn)As | 0.52 | 0.0 | 0.0 |
| (A lIn)Sb | 0.42 | 0.0 | 0.0 |
| (GaIn)P | 0.758 | 0.15 | 0.68 |
| (GaIn)As | 0.6 | 0.15 | 0.5 |
| (GaIn)Sb | 0.43 | 0.24 | 0.33 |
| A l(PAs) | 0.22 | 0.0 | 0.0 |
| A l(PSb) | 1.2 | 0.0 | 0.0 |
| A l(AsSb) | 0.72 | 0.0 | 0.0 |
| Ga(PAs) | 0.21 | 0.21 | 0.25 |
| Ga(PSb) | 1.2 | 0.0 | 0.0 |
| Ga(AsSb) | 0.65 | 0.0 | 0.0 |
| In(PAs) | 0.27 | 0.27 | 0.26 |
| In(PSb) | 1.2 | 0.0 | 0.0 |
| In(AsSb) | 0.596 | 0.6 | 0.55 |

表 3 三元系化合物的固相相互作用系数 α (J/mol)

| | | | | | |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 三元系 | A lGaP | A lInP | A lGaAs | A lInAs | GaInP |
| α | 0 | 14653.8 | 0 | 12560.4 | 14653.8 |
| 三元系 | GaInAs | A lPA s | GaPA s | InPA s | |
| α | 12560.4 | 1674.72 | 1674.72 | 1674.72 | |

参 考 文 献

- [1] S. Mulai, H. Yajima, Mitsuhashi *et al* , Appl Phys Lett , 1984, 44: 904
- [2] 徐自亮, 北京大学物理系博士学位论文, 1997.
- [3] C. Casey, Jr , M. B. Panish, Heterostructure Lasers, Part B Materials And Operating Characteristics (Academic Press, 1978).
- [4] Glisson, J. R. Hauser, M. A. Littlejohn *et al* , J. Electron. Mater. , 1978, 7: 1.
- [5] Panish and M. Ilegems, Progress in Solid State Chemistry 7, P39, Pergann Press, Inc Oxford (1972).
- [6] 江旭东, 北京大学物理学系硕士学位论文, 1992

Illustration of Component Space of Quinary and Computation of Its Lattice Constant, Bandgap and Miscibility Gap

Xu Ziliang, Xu Wanqing, Li Li, Yang Chengqing, Liu Hongdu

(The Physics Department and National Microscopic Physics Lab , Peking University, Beijing 100871)

Received 9 July 1997, revised manuscript received 10 April 1998

Abstract In this paper, it is supposed for the first time that there are two types of quinary semiconductors, and using cubic figure to illustrate their component space. The equations to calculate the lattice constant, bandgap energy and miscibility gap of quinary are derived. As an example, the equal bandgap energy line and miscibility gap at different temperatures of AlGaInPAs/GaAs latticed-matched material system is calculated and illustrated.

PACC: 6855, 7820B, 7865