

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ  
ЗАВИСИМОСТИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ  
ОТ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ  $A^{III}B^V$**

Литвак А. М., Чарыков Н. А.

Приведен новый, основанный на термодинамическом анализе способ расчета ширины запрещенной зоны в многокомпонентных  $A^{III}B^V$  твердых растворах (в случае прямых переходов). Обнаружена взаимосвязь между параметром прогиба ( $\Delta E_g$ ) и параметром неидеальности ( $\Delta H$ ) для ряда твердых растворов. Предложены термодинамические формулы для расчета  $\Delta E_g$  и ширины запрещенной зоны многокомпонентных твердых растворов.

Широкое развитие исследований и применения оптоэлектронных приборов, созданных на базе многокомпонентных твердых растворов, требует знания концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны.

Если в трехкомпонентных системах (твердые растворы типа  $AB_xC_{1-x}$ ) возможно подробное экспериментальное исследование зависимости ширины запрещенной зоны от состава [ $E_g = f(x)$ ], то в четырехкомпонентных (и более) системах эта зависимость представляет собой многомерную поверхность [ $E_g = f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ ], подробное экспериментальное исследование которой практически невозможно.

Исследования твердых растворов типа  $AB_xC_{1-x}$  (см., например, [1]) показали, что экспериментальная зависимость ширины запрещенной зоны от состава раствора (в случае прямых переходов) с достаточной точностью описывается эмпирической формулой

$$E_g = E_{gAB}x + E_{gAC}(1-x) - \Delta E_{gAB-AC}x(1-x), \quad (1)$$

где  $E_{gAB}$ ,  $E_{gAC}$  — ширина запрещенной зоны соединений  $AB$ ,  $AC$ ;  $\Delta E_{gAB-AC}$  — величина, характеризующая отклонение экспериментальной зависимости от линейного закона (параметр прогиба). Величину  $\Delta E_{gAB-AC}x(1-x)$  в дальнейшем будем называть избыточной шириной запрещенной зоны.

Параметр прогиба ( $\Delta E_{gAB-AC}$ ) оценивался рядом авторов [2-4], и в некоторых случаях было получено удовлетворительное согласие с экспериментом.

Предлагаемый новый подход к расчету ширины запрещенной зоны позволяет не только оценить величину параметра прогиба, но и получить формулы для расчета  $E_g$  для случая любых многокомпонентных твердых растворов.

Термодинамические свойства твердых растворов  
изовалентного замещения

Для описания термодинамических свойств неидеальных твердых растворов изовалентного замещения используют избыточные термодинамические потенциалы, которые характеризуют отклонения реальных потенциалов от линейной комбинации стандартных частей.

Так, мольная энтальпия трехкомпонентного твердого раствора  $AB_xC_{1-x}$  описывается в рамках решеточных моделей следующей строгой термодинамической формулой:

$$H = H_{AB}x + H_{AC}(1-x) + \Delta H_{AB-AC}x(1-x), \quad (2)$$

где  $H_{AB}$ ,  $H_{AC}$  — мольные энтальпии соединений  $AB$  и  $AC$ ;  $\Delta H_{AB-AC}x(1-x)$  — величина избыточной мольной энтальпии смешения твердого раствора;  $\Delta H_{AB-AC}$  — параметр неидеальности твердого раствора (в случае идеального твердого раствора величина  $\Delta H_{AB-AC}$  равна 0.0).

В рамках решеточных моделей могут быть получены формулы для мольных энтальпий (или других термодинамических потенциалов) многокомпонентных твердых растворов. Для большого числа изученных систем  $A^{III}B^V$  эти формулы с высокой точностью описывают экспериментальные данные:

$$H = \sum_i^{N_k} \sum_k^{N_a} H_{ik} x_i x_k + \sum_{i < j}^{N_k} \sum_k^{N_a} \sum_k^{N_a} \Delta H_{ik-jk} x_i x_j x_k + \sum_{k < e}^{N_a} \sum_i^{N_k} \sum_k^{N_k} \Delta H_{ki-ek} x_k x_e x_i, \quad (3)$$

где  $H_{ik}$  — мольная энтальпия чистого соединения  $(ik)$ ;  $N_k$ ,  $N_a$  — количество различных типов атомов в катионной и анионной подрешетках;  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го атома в соответствующей подрешетке.

Величина  $\Delta H_{ij-ik}$  обычно оценивается из экспериментальных данных [5, 6] или рассчитывается по эмпирическим формулам [7].

Таблица 1  
Экспериментальные и расчетные величины  $\Delta H$

Система	$\Delta H$ , ккал/моль				
	по формуле (4)	из работ			
		[5]	[6]	[7]	[11]**
$In_xGa_{1-x}P$	3.6	3.5	4.0	3.6	—
$In_xGa_{1-x}Sb$	1.7	1.9	1.5	1.8	1.8
$InAs_yP_{1-y}$	0.6	0.4	0.8	0.6	0.5
$GaAs_yP_{1-y}$	0.9	0.4	1.0	1.0	—
$InAs_ySb_{1-y}$	2.4	2.3	2.9	2.3	2.6
$GaAs_ySb_{1-y}$	4.0	4.5	3.3	3.4	3.8
$InSb_yP_{1-y}$	5.6	5.0	5.2	5.2	6.0
$In_{1-x}Ga_xAs^*$	2.9	3.0	2.8	2.8	1.9

Примечание. \* В работе [12] приведена величина  $\Delta H$  этой системы, равная 2000 кал/моль. \*\* Величины  $\Delta H$ , оцененные авторами из экспериментальных данных по методу, изложенному в [11].

Авторы предлагают для расчета параметра неидеальности формулу, основанную на анализе модельного потенциала межатомного  $A^{III}B^V$  взаимодействия типа Леннарда—Джонса,

$$\Delta H_{ij-ik} = 8(H_{ij}^0 + H_{ik}^0)(a_{ij} - a_{ik})^2 / (a_{ij} + a_{ik})^2, \quad (4)$$

где  $H_{ij}^0$ ,  $H_{ik}^0$  — мольные энтальпии соединений  $ij$  и  $ik$  (в ккал/моль);  $a_{ij}$ ,  $a_{ik}$  — постоянные решетки соответствующих соединений.

В табл. 1 приведены значения величин  $\Delta H_{ij-ik}$ , экспериментально определенных разными авторами, а также результаты расчетов по формуле (4). Видно, что наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Рядом авторов [8, 9] отмечалась связь между шириной запрещенной зоны и мольными энтальпиями образования для ряда соединений  $A^{III}B^V$ ,  $A^{III}B^VI$ ,  $A^{IV}B^{VII}$ ,  $A^{IV}A^{IV}'$ .

Нами обнаружено, что имеется прямая пропорциональная зависимость между параметром прогиба (для случая прямых переходов) и параметром неидеальности для ряда твердых растворов  $A^{III}B^V$  (рис. 1), поэтому можно записать

$$\Delta H_{ij-ik} = k^* \Delta E_{g_{ij-ik}}, \quad (5)$$

где  $k^* \cong 4000$  кал/эВ.

Подобная связь между  $\Delta H_{ij-ik}$  и  $\Delta E_{g_{ij-ik}}$  позволяет использовать для оценки величины параметра прогиба уравнение (4):

$$\Delta E_{g_{ij-ik}} = k (H_{ij}^0 + H_{ik}^0) \times \\ \times (a_{ij} - a_{ik})^2 / (a_{ij} + a_{ik})^2,$$

где  $k=2$  эВ/ккал; остальные переменные аналогичны использованным в уравнении (4).

В табл. 2 представлены расчетные и экспериментальные величины  $\Delta E_{g_{ij-ik}}$ , оцененные для ряда твердых растворов с прямыми переходами (в случаях  $In_xGa_{1-x}P$  и  $GaAs_xP_{1-x}$  рассматривались параметры прогиба на участках [зависимости  $E_g = f(x)$ ] с прямыми переходами). Видно, что наблюдается согласие между большим числом расчетных и экспериментально определенных величин.

Наличие прямой пропорциональной зависимости между параметром прогиба и параметром неидеальности в твердых растворах позволяет использовать для оценки ширины запрещенной зоны многокомпонентных твердых растворов следующую формулу, являющуюся следствием уравнений (3) и (5):

$$E_g = \sum_i^{\Lambda_k} \sum_k^{N_a} E_{g_{ik}} x_i x_k + \sum_{i < j}^{N_k} \sum_k^{N_k} \sum_k^{N_a} \Delta E_{g_{ik-jk}} x_i x_j x_k + \sum_{k < e}^{N_a} \sum_i^{N_a} \sum_i^{N_k} \Delta E_{g_{ik-ei}} x_k x_e x_i, \quad (6)$$

где  $E_{g_{ik}}$  — ширина запрещенной зоны соединения ( $ik$ ).

На рис. 2 и 3 в качестве примера представлены результаты расчета [по уравнениям (4') и (6)] зависимости ширины запрещенной зоны от состава взаимных четырехкомпонентных твердых растворов:  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , изопериодного к подложке GaSb, и  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ , изопериодного к подложке InP. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных.

Избыточная энтальпия смешения в твердых растворах слабо зависит от температуры (5—7 % на 1000°). Отсюда следует, что параметр прогиба твердых растворов также должен слабо зависеть от температуры, что наблюдается и в эксперименте [10].

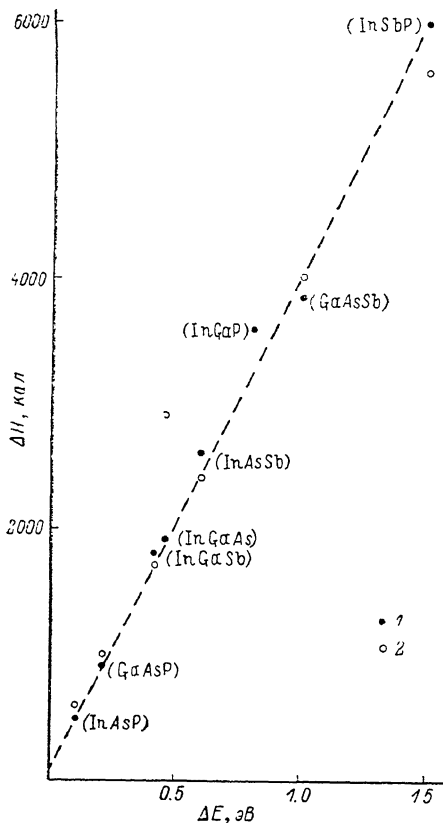


Рис. 1. Зависимость между  $\Delta H$  и  $\Delta E_g$  для ряда  $A^{III}B^V$  систем.

1 — экспериментально определенные величины  $\Delta H$ , 2 — расчетные величины  $\Delta H$ .

Изложенный материал не дает ответа на наиболее важный и интересный вопрос: в чем физическая природа наличия прямой пропорциональной зависимости между параметром прогиба и параметром неидеальности твердых растворов?

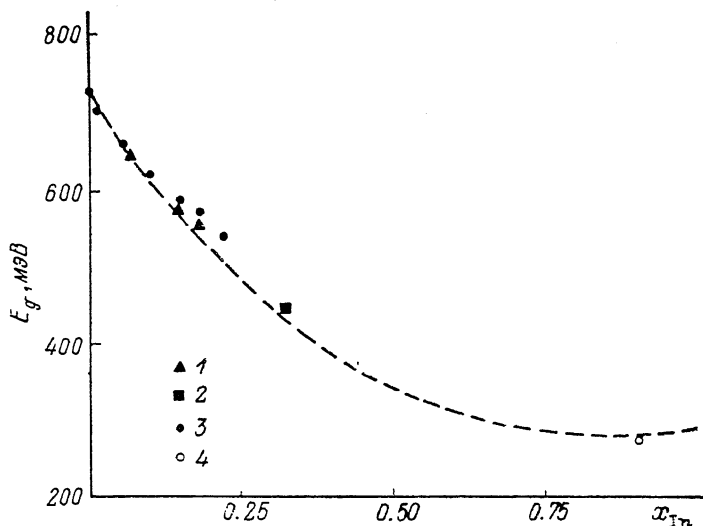


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  ( $T=300$  К) от состава ( $x_{In}$ ) для твердого раствора  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , изопериодного к GaSb.

Экспериментальные точки из работ: 1 — [16], 2 — [16], 3 — представленные А. Н. Титковым, В. Н. Чебаном, 4 — предоставленные В. В. Шерстневым.

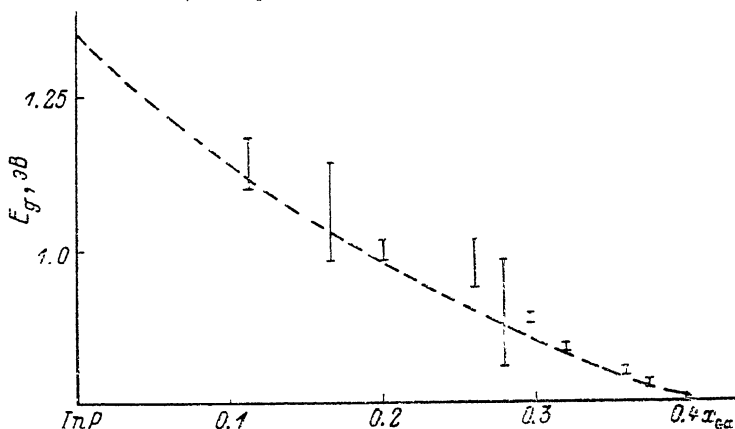


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  ( $T=300$  К) от состава ( $x_{Ga}$ ) для твердого раствора  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ , изопериодного к InP.

Вертикальные линии — интервалы, в которые укладываются экспериментальные точки из работы [13].

К сожалению, проведенное нами термодинамическое исследование тоже не способно дать ответа на этот вопрос. Можно лишь утверждать, основываясь на формуле (4'), что причиной появления параметра прогиба и параметра неидеальности является изменение длины связей, которое можно получить, воздействуя на полупроводниковые соединения всесторонним давлением  $\sim 60\,000$ — $70\,000$  атм (что можно рассчитать с помощью коэффициентов изотермической сжимаемости). Таким образом, предполагаем, что появление параметра прогиба связано с «воздействием» на полупроводниковые соединения «давления», вызванного взаимным влиянием различных компонентов, замешанных в твердый раствор.

**Вывод.** Предложен термодинамический метод расчета ширины запрещенной зоны многокомпонентных твердых растворов (для случая прямых переходов),

Т а б л и ц а 2

Расчетные и экспериментальные величины  $\Delta E_g$   
( $T=300$  K)

Твердый раствор	$\Delta E_g$ , эВ [°]	$\Delta E_g$ **	$\Delta E_g$ [расчет по формуле (5)]
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$	0.76	—	0.87
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$	0.42	0.44	0.42
$\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$	0.10	0.12	0.14
$\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$	0.21	—	0.22
$\text{InAs}_y\text{Sb}_{1-y}$	0.60	0.63	0.59
$\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$	1.00	0.86	1.00
$\text{InSb}_y\text{P}_{1-y}$	$(1.60 \pm 0.30)^*$	1.50	1.40
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$	0.45, 0.46	0.46	0.70

Примечание. \* Оценка, приведенная в работе [11] из данных по четырехкомпонентной системе  $\text{InAs}_x\text{Sb}_y\text{P}_{1-x-y}$ . \*\* Величины  $\Delta E_g$ , пересчитанные по формуле (5) на основе данных по  $\Delta H$ , оцененных авторами по методу, изложенному в [11].

основанный на связи между параметрами прогиба и параметрами неидеальности твердых растворов. Наблюдается удовлетворительное соответствие между расчетными зависимостями для ширины запрещенной зоны многокомпонентных твердых растворов от состава и экспериментальными данными.

Авторы благодарны А. А. Рогачеву за полезную дискуссию, а также А. Н. Титкову, В. Н. Чебану и В. В. Шерстневу за любезно предоставленные экспериментальные данные.

## Список литературы

- [1] Thompson A. G., Woolley J. C. // Can. J. Phys. 1967. V. 45. N 1. P. 255—264.
- [2] Van Vechten J. A., Bergstresser T. K. // Phys. Rev. (B). 1970. V. 1. N 8. P. 3351—3356.
- [3] Hill R. // J. Phys. (C). 1974. V. 7. N 3. P. 521—526.
- [4] Shultze K. R., Neumann H., Hunger K. // Phys. St. Sol. (B). 1976. V. 75. N 2. P. 493—500.
- [5] Panish M. B., Ilegems M. // Prog. Sol. St. Chem. 1972. V. 7. P. 39—84.
- [6] Стрельченко С. С., Лебедев В. В. Соединения  $\text{A}^3\text{B}^5$ . М., 1984. 144 с.
- [7] Stringfellow G. B. // J. Phys. Chem. Sol. 1972. V. 33. N 3. P. 665—677.
- [8] Phillips J. C., Van Vechten J. A. // Phys. Rev. (B). 1970. V. 2. N 7. P. 2147—2156.
- [9] Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1982. 424 с.
- [10] Auvergne D., Camassel J., Mathieu H., Joullie A. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. N 2. P. 133—140.
- [11] Fukui T., Horikoshi Y. // Japan. J. Appl. Phys. 1981. V. 20. N 2. P. 587—593.
- [12] Antypas G. A. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. N 11. P. 1393—1397.
- [13] Безотосный В. В., Богатов А. П., Долгинов Л. М., Дракин А. Е., Елисеев П. Г., Мильвидский М. Г., Свердлов Б. Н., Шевченко Е. Г. // Тр. ФИ АН СССР. 1983. Т. 141. С. 18—46.
- [14] Гусейнов А., Джуртанов Б. Е., Литвак А. М., Мирсагатов М., Чарыков Н. А., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 12. С. 67—73.
- [15] Cherng M. J., Stringfellow G. B., Kisker D. W., Srivastava A. K., Ziskind J. L. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. N 6. P. 419—421.
- [16] Astles M., Hill H., Williams A. J., Wright P. J., Young M. L. // J. Electron. Mater. 1986. V. 15. N 1. P. 41—49.

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

Получена 14.02.1990  
Принята к печати 15.08.1990