УДК 539.293.011

И.И. ПАРФЕНОВА, *канд. физ.-мат. наук, доцент, iparf@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

I.I.PARFENOVA, *PhD in phys. and math. sc., associate professor iparf@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining Institute (Technical University)

СОВМЕСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ АЗОТОМ И АЛЮМИНИЕМ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Кластер из 26 атомов рассматривался с точки зрения энергии химических связей. Задача решалась самосогласованно в приближении сильной связи с учетом взаимодействия вторых соседей и релаксации атомных узлов. Корреляции в поведении атомов Al и N в системе Si-C-Al-N определяют квазибинарный характер растворов $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$. Предельная растворимость в системе $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ оценивалась из условия минимума энергии смешения в пренебрежении изменениями спектра колебаний кристалла.

Ключевые слова: растворимость, твердые растворы, релаксация, метод сильной связи.

SIMULTANEOUS DOPING OF SILICON CARBIDE WITH ALUMINUM AND NITROGEN

Three atomic shell cluster of SiC is treated as a set of chemical bonds with tetrahedral coordination. Chemical bonds energies are determined in tight binding approximation taking into account second neighbors interaction and relaxation of atomic positions. Correlations in behavior of Al and N atoms in Si-C-Al-N system determine the quasibinary character $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ alloys. Inhomogeneous regions in $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ system were evaluated using the condition of mixing free energy minimum. We assumed that doping does not change the vibration spectra of the crystal.

Key words: solubility, solid solutions, relaxation, tight binding method.

В последние годы широкозонные материалы, в том числе карбид кремния и нитрид алюминия, привлекают все больше внимания, тогда как система Si-C-Al-N остается недостаточно изученной.

Рассматривался кластер из 26 атомов в структуре сфалерита, т.е. кубического карбида кремния. При замещении одного атома другим происходило изменение энергии химической связи между атомами и релаксация кристаллической решетки в новые равновесные положения. Изменение энергии кристалла представлялось в виде суммы двух энергий: энергии химического замещения E_{ch} и энергии деформации кристаллической решетки E_{strain}. Сначала определялась равновесная конфигурация атомов в кластере, затем для этой конфигурации рассчитывалась химическая составляющая. Для простоты расчетов было принято, что область искажений составляет лишь две первые координационные сферы, т.е. возмущение испытывают лишь атомы, ближайшие к примесному, а вторые соседи остаются в исходных положениях. Изменение энергии за счет релаксации ближайших атомов балансировалось изменением энергии связей между первыми и вторыми соседями.

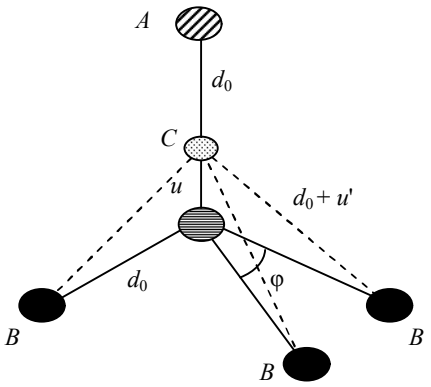


Рис.1. Схема смещений атомов в кристалле *BC*, легированном атомами *A*

d_0 – исходная длина химической связи; u – смещение первого соседа; u' – изменение длины связи между первым и вторым соседями; φ – угол между валентными связями

Изменение энергии, связанное с релаксацией кристаллической решетки, представлялось в виде суммы

$$E_{strain} = E_{relax1} + E_{relax2},$$

где $E_{relax\,1} = 4\left[E_{A-C}\left(d_0 + u\right) - E_{A-C}\left(d_0\right)\right]$ – изменение энергии четырех связей примесь – ближайший сосед (рис.1); $E_{relax2} = 12\left[E_{B-C}\left(d_0 + u', \Delta\varphi\right) - E_{B-C}\left(d_0\right)\right]$ – изменение энергии 12 связей между атомами первой и второй координационной сфер.

Результирующее локальное смещение получали из условия минимума энергии $E_{strain1}$: $\partial E_{strain} / \partial u = 0$ (табл.1).

Химическая E_{ch} составляющая рассчитывалась в полуэмпирическом sp^3s^* приближении сильной связи с учетом взаимодействия вторых соседей и с использованием гамильтониана

$$H = \sum_i \varepsilon_i c_i^+ c_i + \sum_{i,j} V_{ij} c_i^+ c_j + \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} c_i^+ c_j c_k^+ c_i \ .$$

Здесь ε_i – энергия атомного состояния; $V_{ij} \sim d^{-2}$ – матричный элемент Костера – Слэтера; d – межатомное расстояние. Элемент V_{ijkl} для состояний одного атома в случае $i = j = k = l$ сокращается с обменными членами, в случае $i = j$, $k = l$, $(j \neq k)$ и $i = l$, $k = j$, $(l \neq k)$ учитывает изменение атомного потенциала за счет изменения эффективного заряда атома, $V_{ijkl} \sim z^*$. Элемент V_{ijkl} для состояний двух различных атомов при $i = j$ и $k = l$ учитывает сдвиг состояний одного атома из-за эффективного заряда z^* другого атома и пропорционален z^*/d, а при $i \neq j$ и $k = l$ учитывает экранировку взаимодействия вторых соседей ближайшими и пропорционален $\frac{U(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon}$. Решение проводилось самосогласованно, исходя из условия электронейтральности: $\sum_i z_i^* = q_{imp}$.

Таблица 1

Длина межатомных связей *d*, смещение *u* и изменение валентных углов при легировании SiC примесями алюминия и азота

Матрица: Примесь	Тип связи	*d*, Å	*u*, Å	Δφ
SiC-чистый	Si-C	1,887	0	0
SiC:Al	Al-C	1,990	0,103	–3°
	C-Si	1,853	–0,034	
SiC:N	N-Si	1,849	–0,038	0,9°
	Si-C	1,900	0,013	
SiC:AlN	Al-N	1,687	–0,200	Δφ (Al-C) ≈ –1° Δφ (N-Si) ≈ 0,5°
	Al-C	1,920	0,033	
	N-Si	1,854	–0,033	
	C-Si	1,898	0,011	

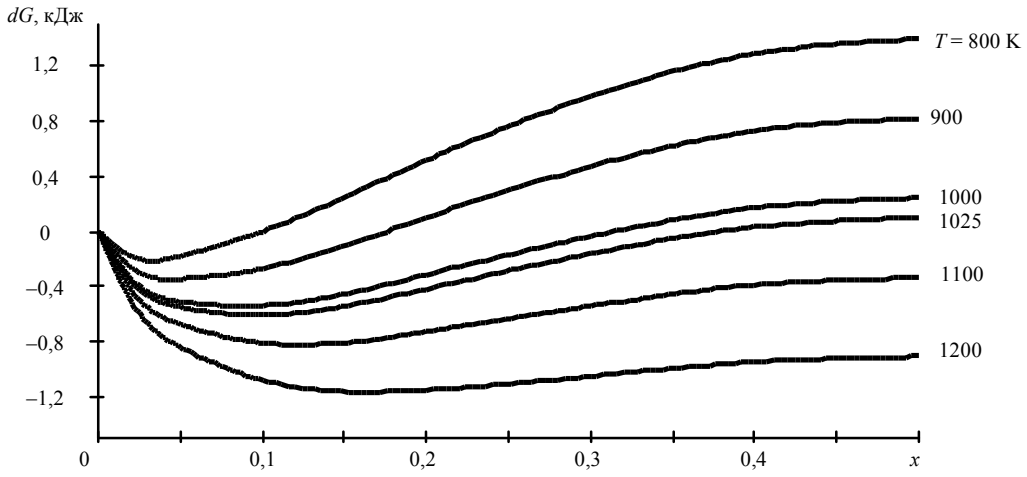


Рис.2. Зависимость *dG* от состава твердого раствора $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ для составов, близких к карбиду кремния, при различных температурах

Результаты расчетов* приведены в табл.2. Как видно, легирование карбида кремния алюминием приводит к дилатации кристаллической решетки и образованию акцепторного уровня. Легирование азотом, наоборот, уменьшает межатомные расстояния и приводит к появлению донорного уровня. В обоих случаях имеет место большой вклад в энергию замещения химической составляющей, связанной с отсутствием или наличием лишнего электрона. Релаксация кристаллической решетки приводит к частичной компенсации этих изменений, но не может скомпенсировать их полностью.

Таблица 2

Изменение энергии межатомных связей при легировании карбида кремния алюминием и азотом

Матрица: Примесь	Тип связи	δ*E*, эВ/связь	
		без релаксации	с релаксацией
SiC:Al	Al-Si	10,52	8,51
	Al-C	2,42	2,16
SiC:N	N-Si	2,04	1,95
	N-C	3,15	2,37
SiC:AlN	N_C-Al_{Si}	0,73	0,25

Одновременное легирование донорами и акцепторами без образования связей Al-N, т.е. образование раствора $Si_{1-x}Al_xC_{1-y}N_y$, не приводит к понижению энергии замещения, так как ближайшее окружение каждого из этих атомов остается сильно искаженным.

Вхождение атомов алюминия и азота в соседние позиции кардинально изменяет ситуацию. Образование связи Al-N приводит к энергии химической связи лишь незначительно большей, чем у чистого карбида кремния. Это соответствует предпочтительному образованию квазибинарных растворов $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$. При этом значительную роль играет корреляция в поведении атомов азота и алюминия. Во-первых, химический вклад в энергию замещения значительно уменьшается за счет передачи атомом азота одного электрона атому алюминия. Во-вторых, длина связи Al-N значительно меньше длины связи Si-C. Это, с одной стороны, ведет к смещению атомов алюминия к атому азота и способствует удлинению связей Al-C, которое при простом легировании алюминием достигалось смещением самих атомов углерода и соседних с ними атомов кремния. С другой стороны, смещение атомов азота меньше, чем в случае простого легирования азотом, что приводит к меньшим структурным искажениям кристаллической решетки.

* *Reshanov S.A., Parfenova I.I., Rastegaev V.P.* Croup III-V impurities in β-Si-C: lattice distortions and Solubility // Dimond and Related Materials 2001. Vol.10. P.1278-1282.

Для оценки предельной растворимости в системе $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ рассматривалось изменение свободной энергии Гиббса $dG = x\Delta H - T\Delta S$, где изменение энтальпии принималось равным энергии замещения в расчете на один моль $\Delta H = N_A \delta E$, а изменение конфигурационной энтропии имело стандартный вид

$$\Delta S_{conf} = -R[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)];$$

для колебательной части энтропии было принято, что спектр колебаний основного кристалла остается фактически неизменным при введении сравнительно малого количества примесных атомов.

Расчет температурной зависимости dG в условиях термодинамического равновесия (рис.2) показал, что небольшая растворимость существует даже при комнатной температуре. С ростом температуры область растворимости увеличивается и при температурах выше 1050 К превышает $x = 0{,}5$.