УДК 539.293.011

И.И.ПАРФЕНОВА
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В БИНАРНЫХ III-V СИСТЕМАХ

Разработана модель для расчета растворимости азота в бинарных III-V соединениях. Модель учитывает внутренние напряжения, возникающие при релаксации атомов, и статистическую природу твердого раствора. Показано, что дисперсия длин связей в III-V-N твердых растворах играет важную роль и не может быть отброшена. Предел растворимости возрастает более чем на три порядка при релаксации атомов обеих координационных сфер на расстояния порядка шестого ближайшего соседа.

A model has been developed for the calculation of the nitrogen solubility in conventional binary III-V compounds. The model takes into account internal strains, caused by relaxation of atoms, and statistical origin of the alloys. It is shown that bond length dispertion in III-V-N solid solutions play important role and cannot be neglected. The solubility limit is increased by more than three orders when the both sublattices are allowed to relax to distances as large as sixth nearest neighbor positions.

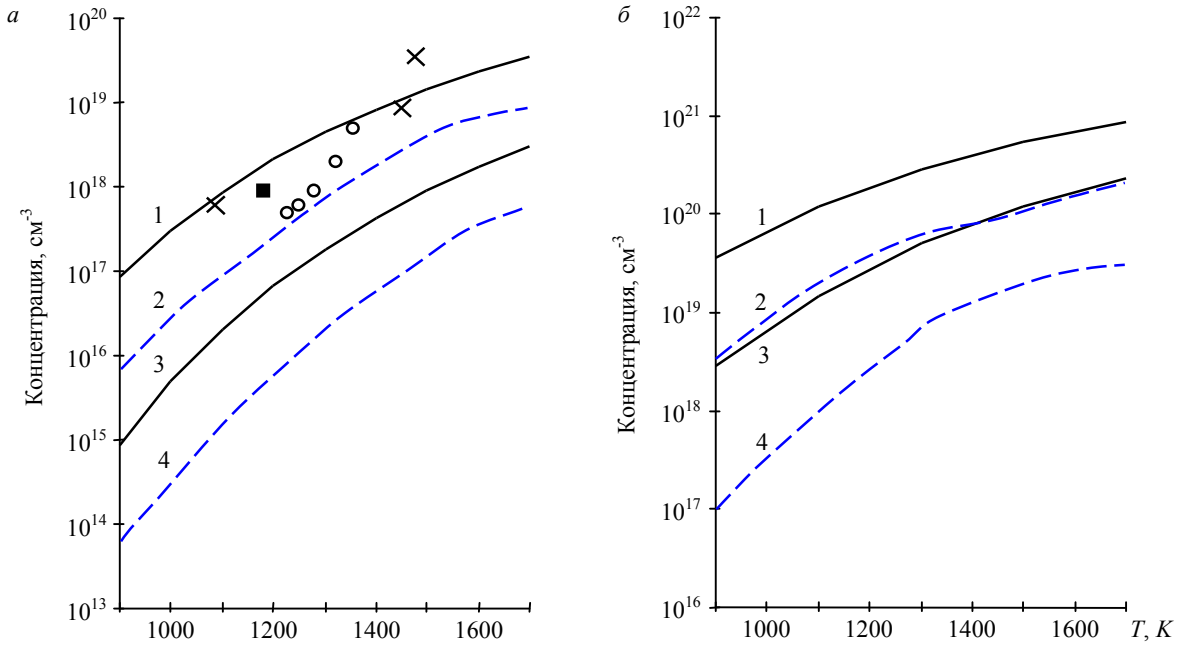
Полупроводники A_3B_5, содержащие азот, уже давно считаются перспективными материалами для широкозонной оптоэлектроники. При определенных составах твердые растворы нитридов оказываются сопряженными по постоянной решетки с кремнием и арсенидом галлия, что дает возможность интегрирования нитридов в кремниевую и арсенид-галлиевую технологии. Однако практическая реализация требует надежного знания термодинамических параметров этих материалов, в частности растворимости азота. Обычное рассмотрение нитридосодержащих твердых растворов полупроводников ограничивается рассмотрением лишь энергии химических связей в системе и влияния подложки. Изменение межатомных расстояний учитывается только через изменение постоянной решетки в соответствии с приближением виртуального кристалла. В то же время разница в атомных размерах и электроотрицательностях атома азота и других атомов III группы велика, в отличие от обычных растворов A_3B_5. При этом вовсе не рассматривается структурный беспорядок, связанный со статистическим распределением атомов в твердом растворе. Статистические вопросы обсуждались лишь для обычных растворов A_3B_5. Реалистичные модели требуют рассмотрения больших кластеров и проведения конфигурационного усреднения, что приводит к большим временным и вычислительным ресурсам. В настоящей работе мы предлагаем простой метод оценки структурных искажений в полупроводниковом растворе, учитывающий статистические аспекты и требующий минимальных вычислительных ресурсов.

Рассматривалась сферическая область $A_{1-x}B_xC$ твердого раствора, окруженная бесконечным кристаллом исходного бинарного соединения AC. Тройной раствор представлялся как результат замещения атома A атомом B. Процесс растворения примеси в матрице исходного кристалла в условиях термодинамического равновесия протекает до тех пор, пока изменение свободной энергии Гиббса F отрицательно:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

где S – энтропия; T – температура.

Изменение энтальпии принималось равным изменению энергии кристалла при растворении x-атомной доли примеси в одном моле матрицы. Оно складывается из двух составляющих: H_0 – энтальпии, соот-



Растворимость азота в соединениях A_3B_5 с замещением в подрешетке V (*а*) и III (*б*) групп: *а* – 1-3 – GaP, GaAs с учетом дисперсии; 2, 4 – GaP, GaAs без учета дисперсии; *б* – 1, 3 – InP, InAs с учетом дисперсии; 2, 4 – InP, InAs без учета дисперсии; ×, ○ и ■ – экспериментальные данные

ветствующей энергии когезии ненапряженных связей, и H_S – энергии напряжений. Энтальпия, обусловленная когезией связей,

$$H_0 = 4N_A\left(h_{AC} - \sum_i x_i h_{iC}\right),$$

где $4N_A$ – количество связей в одном моле; h_{iC} – энергии когезии ненапряженных связей i-C.

Энергия когезии рассчитывалась в приближении связывающих орбиталей Харрисона. Энергия напряжений оценивалась в приближении валентного силового поля с учетом дисперсии длин связей. Предполагалось отсутствие взаимодействия между примесными атомами, и изменение энтропии представлялось конфигурационной составляющей:

$$\Delta S = -R[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)].$$

Предельная растворимость определялась выражением

$$x_{\text{пр}} = \exp((-\Delta H + T\Delta S)/RT) / [1 + \exp((-\Delta H + T\Delta S)/RT)].$$

Рассчитанные растворимости приведены на рисунке.

Отметим, что растворимость с учетом дисперсии на порядок выше, чем без учета дисперсии длин связей, что обусловлено двумя причинами. Во-первых, в нашей модели релаксация атомов охватывает значительную область матрицы (более 6 координационных сфер), что приводит к большему снятию напряжений. Это обычно не принималось во внимание. Во-вторых, мы учитывали дисперсию длин связей и валентных углов, которая увеличивает энергию напряжений в 2,5 раза больше, чем изменение средних значений.

Также можно оценить и параметр взаимодействия в твердой фазе Ω, который обычно определяется из соотношения $\Delta H = \Omega x(1-x)$. Значения этого параметра (для состава $x = 0{,}5$) в твердой фазе в твердых растворах III-V, содержащих азот, следующие:

Система	Ω, ккал/моль	Система	Ω, ккал/моль
AlPN	30,8	InAsN	16,5
AlAsN	40,0	AlGaN	0,93
GaPN	22,8	AlInN	15,6
GaAsN	31,0	GaInN	8,85
InPN	12,9		

Таким образом, растворимость азота в соединениях A_3B_5 сильно зависит как от химического сдвига, так и от внутренних напряжений, которые для этой примеси значительно выше, чем для других изоэлектронных примесей.

Изучение растворимости азота в III-V системах показало, что при рассмотрении термодинамических характеристик твердых растворов нельзя ограничиваться лишь объемными характеристиками, а необходимо учитывать и локальное атомное строение, в частности, необходимо принимать во внимание внутренние локальные напряжениями, обусловленные статистической природой твердых растворов и являющиеся неотъемлемой частью твердых растворов.