

УДК 621.315.592

И. А. Черемухина

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Разработка основных положений термодинамической модели квазибинарных полупроводниковых твердых растворов

Представлены основные положения термодинамической модели полупроводниковых квазибинарных твердых растворов. Модель описывает полупроводниковые соединения типа A^3B^5 и A^2B^6 со структурой сфалерита с учетом корреляций ближнего порядка. Приоритетной задачей является расчет внутренней энергии и конфигурационной энтропии системы. Для ее решения в качестве основного кластера выбирается тетраэдр, состоящий из пяти атомов. В рассмотрение вводятся пять типов тетраэдрической ячейки. Избыточная внутренняя энергия, обусловленная смещением двух бинарных компонентов, описывается как энергия деформации, вызванная локальными искажениями кристаллической решетки. Вероятность появления каждого типа тетраэдра, а также конфигурационная энтропия, вызванная смещением, определяются с использованием квазихимического приближения.

Твердый раствор, тетраэдр, избыточная внутренняя энергия, энергия связи, конфигурационная энтропия, энергия деформации

Многокомпонентные твердые растворы на основе полупроводниковых соединений типа A^3B^5 и A^2B^6 являются основными материалами микро-, опто- и функциональной электроники. Достоинство твердых растворов состоит в том, что, изменяя состав раствора, можно варьировать физические свойства материала в зависимости от заданной цели. Чтобы получить материалы с требуемыми свойствами, необходимо обладать знаниями об их микроструктуре. Ниже некоторого критического значения температуры T_c в твердом растворе могут существовать области несмешиваемости, в результате чего твердый раствор при составах, соответствующих таким областям, претерпевает самопроизвольный распад.

В [1] был сделан обзор теоретических подходов к описанию термодинамики полупроводниковых твердых растворов типов A^3B^5 и A^2B^6 . Были рассмотрены такие феноменологические модели, как приближения виртуального кристалла и регулярного раствора, модели субрегулярного

раствора и дельта-параметра решетки. После проведенного анализа был сделан вывод о том, что в большинстве случаев при описании термодинамики твердых растворов феноменологические методы приводят к неудовлетворительным результатам. Более перспективными представляются модели твердого раствора, которые на микроскопическом уровне описывают термодинамические характеристики системы.

В обзоре [2] были проанализированы микроскопические модели твердого раствора. Структурная модель с тетраэдром в качестве основного кластера учитывает релаксацию только центрального атома и пренебрегает релаксацией более высокого порядка. Модель с большими по размеру кластерами в качестве основных, учитывающая релаксацию до второй координационной сферы, дает в ряде случаев хорошее согласие с экспериментальными результатами, но приводит к достаточно сложным вычислениям полной энергии системы. Также рассмотрена модель бесконечного беспоря-

дочного твердого раствора в виде сверхячейки с периодическими граничными условиями.

В упомянутых обзорах отмечалось, что при разработке микроскопической модели полупроводникового твердого раствора с учетом его термодинамических свойств одной из главных задач видится необходимость последовательности определенных шагов:

1) построение микроскопической модели полупроводникового квазибинарного твердого раствора – обязательно с учетом внутренней релаксации системы;

2) рассмотрение и определение термодинамических характеристик и свойств системы для теоретического расчета фазовых диаграмм полупроводниковых твердых растворов.

Автором была поставлена задача разработки термодинамической модели полупроводниковых квазибинарных твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C$ со структурой сфалерита и с учетом корреляций ближнего порядка.

Построение модели начнем с рассмотрения общих положений для системы, соблюдая при этом ряд допущений. При рассмотрении твердого раствора типа $A_xB_{1-x}C$ описываем систему, состоящую из $2N$ атомов, половина из которых – атомы A и B , а другая половина – атомы C . Тогда число атомов каждого типа запишется как

$$N_A = Nx, \quad N_B = N(1-x), \quad N_C = N.$$

В такой системе выражение $4Nx$ будет определять число связей $A-C$, а выражение $4N(1-x)$ – число связей $B-C$.

Далее необходимо сделать определенные допущения в модели. Во-первых, среда, окружающая систему, имеет температуру T . Во-вторых, предполагается отсутствие внешних воздействий, а именно: пренебрежение напряжениями в системе из-за подложки, а также гравитационным воздействием Земли. В-третьих, для описания системы используется состав x , причем рассматриваемая система предполагается макроскопически однородной. В-четвертых, не берутся в рассмотрение дефекты решетки в системе.

Представим полную свободную энергию Гиббса G системы в общем виде как

$$G = E(T, N, x) - TS(T, N, x),$$

где E, S – внутренняя энергия и энтропия системы; T – температура; N – число атомов; x – состав.

Следующий этап построения модели – это анализ и расчет внутренней энергии и конфигурационной энтропии системы. Отметим, что при смешении компонентов твердого раствора важно определить выражения для избыточных параметров, соответствующих вышеупомянутым величинам. Данные избыточные параметры непременно будут появляться при смешении компонентов твердого раствора и определять отклонение его термодинамических свойств и характеристик от идеальных.

Перепишем выражение для полной свободной энергии Гиббса в виде

$$G = E_{\text{ид}} + \Delta E_{\text{см}} - T(S_{\text{ид}} + \Delta S_{\text{см}}),$$

где $E_{\text{ид}}$ – сумма внутренних энергий бинарных компонент идеального твердого раствора; $\Delta E_{\text{см}}$ – избыток внутренней энергии вследствие смешения; $S_{\text{ид}}$ – идеальная конфигурационная энтропия при беспорядочном смешении атомов твердого раствора; $\Delta S_{\text{см}}$ – избыток конфигурационной энтропии вследствие смешения.

Выражение для избыточной свободной энергии смешения представим в виде

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta E_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}.$$

Если использовать теорию Онды [3], то выражение для полной внутренней энергии в общем виде можно записать как

$$E = E_{\text{атом}} + E_{\text{хим}} - E_{\text{св}}.$$

Первое слагаемое $E_{\text{атом}}$ в выражении для полной внутренней энергии определяет сумму энергий изолированных атомов:

$$E_{\text{атом}} = N_A \varepsilon_A + N_B \varepsilon_B + N_C \varepsilon_C = N [x\varepsilon_A + (1-x)\varepsilon_B + \varepsilon_C],$$

где $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \varepsilon_C$ – энергии основного состояния изолированных атомов A, B, C соответственно.

Второе слагаемое $E_{\text{хим}}$ представляет собой сумму химических вкладов, обусловленных разницей в полярностях между $A-C$ - и $B-C$ -связями и окружением атомов (наиболее понятное описание этого слагаемого можно найти в теории связи Харрисона [4], [5]). Однако вклад данного параметра во внутреннюю энергию существенно мал по сравнению с другими слагаемыми, и поэтому в разрабатываемой модели им пренебрегают.

Третье слагаемое $E_{\text{св}}$ определяет энергию связи твердого тела и может быть записано аппроксимированной формулой

$$E_{\text{св}} = N_{AC} \varepsilon_{AC}(T, x) + N_{BC} \varepsilon_{BC}(T, x),$$

где N_{iC} – число i - C связей; $\varepsilon_{iC}(T, x)$ – энергия одиночной связи i - C в твердом растворе ($i = A, B$). В зависимости от окружения атомов всегда будет присутствовать различие значений для энергий связи, причем даже для связей одного типа. Поэтому в качестве классификации энергий связей $\varepsilon_{AC}(T, x)$ и $\varepsilon_{BC}(T, x)$ будем описывать окружение каждого атома в первой координационной сфере. После такого описания появляются пять типов тетраэдрических конфигураций [6], представленных на рис. 1. Каждый тетраэдр состоит из пяти атомов – одного центрального атома C и четырех атомов A или B в вершинах тетраэдра. Атомы C, A и B обозначены на рисунке черными, белыми и заштрихованными кружками соответственно. В решетках твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C$ со структурой сфалерита центральный атом C тетраэдра расположен в несмешанной подрешетке, а атомы A или B , находящиеся в вершинах тетраэдра, расположены в смешанной подрешетке. В разрабатываемой модели полагаем, во-первых, что атомы A и B остаются в закрепленных состояниях виртуального кристалла, а во-вторых, что только центральный атом C тетраэдра может релаксировать. Вышеизложенные допущения позволяют в должной мере учесть изменение углов и длин связей между атомами. Число возможных тетраэдрических конфигураций в данном случае равно 2^n в зависимости от числа атомов A или B в вершинах тетраэдра. Но только пять из них будут различны в зависимости от числа атомов B в его вершинах. Определим вероятность появления

каждой из этих пяти различных конфигураций тетраэдра как p_n ($n = 0..4$ – число атомов B в вершинах тетраэдра). Значит, в рассмотрение поступают следующие конфигурации: $CA^4, CA^3B, CA^2B^2, CAB^3, CB^4$.

Для связей A - C и B - C введем обозначения энергий связей для каждого типа j тетраэдра: для связи A - C – $\varepsilon_{ACj}(T, x)$, а для связи B - C – $\varepsilon_{BCj}(T, x)$. Тогда полная энергия E_j j -го тетраэдра после ряда преобразований принимает вид

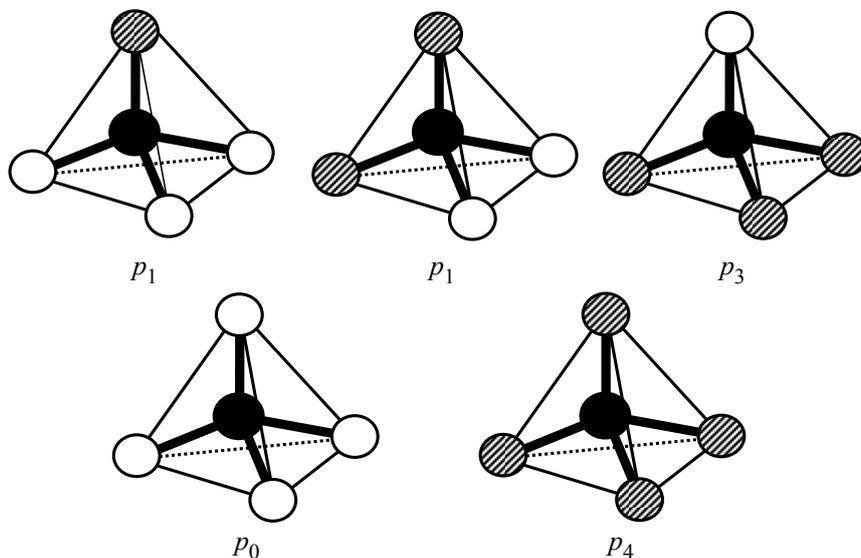
$$E_j = (4 - j)\varepsilon_{ACj}(T, x) + j\varepsilon_{BCj}(T, x). \quad (1)$$

Энергии связей $\varepsilon_{ACj}(T, x)$ и $\varepsilon_{BCj}(T, x)$ определим как

$$\varepsilon_{ACj}(T, x) = \varepsilon_{AC}(T) - \varepsilon_{ACjизб}(T, x); \quad (2)$$

$$\varepsilon_{BCj}(T, x) = \varepsilon_{BC}(T) - \varepsilon_{BCjизб}(T, x), \quad (3)$$

где $\varepsilon_{iC}(T)$ – энергия связи i - C в бинарном твердом растворе iC ; $\varepsilon_{iCjизб}(T, x)$ – избыток энергии связи, получаемый из-за взаимодействия с j -м тетраэдром. Отрицательная величина $\varepsilon_{iCjизб}(T, x)$ будет говорить о том, что энергия связи увеличивается, т. е. при смешении компонентов твердого раствора происходит стабилизация связи. Положительное же значение $\varepsilon_{iCjизб}(T, x)$ будет свидетельствовать об уменьшении энергии связи. Значит, при смешении компонентов произойдет дестабилизация



ция связи, а последнее как раз и приведет к возникновению области неустойчивости в твердом растворе.

Выражение для полной энергии E_j после подстановки формул (3) и (2) в (1) примет вид

$$E_j = (4-j)\varepsilon_{AC}(T) + j\varepsilon_{BC}(T) - \varepsilon_j(T, x),$$

где слагаемое $\varepsilon_j(T, x)$ определяет суммарный избыток энергий четырех связей в каждом j -м тетраэдре, вызванный смещением:

$$\varepsilon_j(T, x) = (4-j)\varepsilon_{AC\text{ изб}}(T) - \varepsilon_{BC\text{ изб}}(T, x).$$

Для всех пяти типов тетраэдров избыток внутренней энергии $\Delta E_{\text{см}}$, полученный в результате смещения, определим как

$$\Delta E_{\text{см}} = \sum_{j=0}^4 p_j \varepsilon_j(T, x),$$

где p_j – вероятность появления j -го тетраэдра.

При рассмотрении структурной модели квазибинарного твердого раствора встает вопрос, чем определяется этот избыток внутренней энергии $\Delta E_{\text{см}}$, полученный при смешении бинарных компонентов. И эта энергия описывается в таких моделях, как энергия деформации $\Delta U_{\text{деф}}$, вызванная локальными искажениями кристаллической решетки, а такие локальные искажения возникают при смешении компонентов с атомами разных размеров. На самом деле расчетная энергия деформации имеет достаточно хорошую корреляцию с экспериментально определенной энтальпией смешения для многих квазибинарных твердых растворов типа $A_x B_{1-x} C$, что было показано в [7], [8]. Отсюда следует, что вполне допустимо считать энергию деформации основой избытка внутренней энергии.

Используем квазихимическое приближение [9], [10] для описания вероятности появления j -го тетраэдра. Имеются два линейных уравнения, определяющие нормировки по концентрациям атомов типа B и A :

$$p_0 + \frac{3}{4}p_1 + \frac{1}{2}p_2 + \frac{1}{4}p_3 = x;$$

$$\frac{1}{4}p_1 + \frac{1}{2}p_2 + \frac{3}{4}p_3 + p_4 = 1 - x.$$

Квазихимический подход позволяет получить остальные три уравнения для p_j :

$$\begin{cases} \ln p_1 - \frac{3}{4} \ln p_0 - \frac{1}{4} \ln p_4 = \ln 4 - \frac{\Delta U_1}{kT}; \\ \ln p_2 - \frac{1}{2} \ln p_0 - \frac{1}{2} \ln p_4 = \ln 6 - \frac{\Delta U_2}{kT}; \\ \ln p_3 - \frac{1}{4} \ln p_0 - \frac{3}{4} \ln p_4 = \ln 4 - \frac{\Delta U_3}{kT}. \end{cases}$$

Здесь T – температура; k – постоянная Больцмана; $\Delta U_i = dU/dp_j$ – прибавка в энергии для обмена атомами между тетраэдрами различных типов ($i = 1, 2, 3$), которую можно найти из уравнений

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= [U_2 - (3/4)U_1 - (1/4)U_5]/kT; \\ \Delta U_2 &= [U_3 - (1/2)U_1 - (1/2)U_5]/kT; \\ \Delta U_3 &= [U_4 - (1/4)U_1 - (3/4)U_5]/kT, \end{aligned}$$

где U_j – энергия деформации j -го тетраэдра, приравненная к избытку внутренней энергии. Цифрами 4, 6, 4 в системе уравнений определяется число способов составления данной конфигурации, т. е. энтропийное слагаемое.

Вероятность p_j появления каждой из пяти конфигураций тетраэдров можно рассчитать, решив систему из пяти линейных уравнений с пятью неизвестными p_j .

Также, используя квазихимический подход, запишем, во-первых, энергию деформации

$$\Delta U_{\text{деф}} = p_0 U_0 + p_1 U_1 + p_2 U_2 + p_3 U_3 + p_4 U_4,$$

а во-вторых, вызванную смещением конфигурационную энтропию $\Delta S_{\text{см}}$ для рассматриваемой структурной модели с учетом корреляций ближнего порядка:

$$\begin{aligned} T\Delta S_{\text{см}} &= -RT \left[p_0 \ln p_0 + p_1 \ln \frac{p_1}{4} + \right. \\ &+ p_2 \ln \frac{p_2}{6} + p_3 \ln \frac{p_3}{4} + p_4 \ln p_4 \left. \right] + \\ &+ 3RT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \end{aligned}$$

Следующим этапом работы станет оценка энергии деформации в рамках приближения поля валентных сил (ППВС), разработанного П. Н. Китингом и Р. М. Мартином [11], [12]. К увеличению энергии кристаллической решетки приводит деформация, возникающая при замещении атомов в полупроводниковом твердом растворе. Именно эту энергию и будем оценивать с помощью

ППВС. Данный метод позволяет наиболее просто сделать феноменологическое описание короткодействующих валентных сил в кристалле с тетраэдрическим расположением атомов. Подход Мартина–Китинга дает хорошие результаты при расчетах энергии решетки типа сфалерита с учетом взаимодействий в первой и второй координационной сферах, а также при описании экспериментальных данных по упругим постоянным для соединений A^3B^5 и A^2B^6 . Так, П. Н. Китинг предложил метод расчета упругих свойств и динамики решетки структуры алмаза, в котором учитываются только два типа взаимодействий: взаимодействие центрального атома со своими ближайшими соседями и взаимодействие последних друг с другом. Эти взаимодействия учитываются при помощи соответствующих им и введенных впервые силовых констант. В дальнейшем теория П. Н. Китинга была развита Р. М. Мартином для полупроводниковых соединений A^3B^5 и A^2B^6 со структурой сфалерита.

Было выяснено, что при использовании для расчета энергии деформации кристалла ППВС

ошибки в определении силовых констант могут быть как количественными, так и качественными. Следовательно, ошибки в значениях энергии деформации могут быть существенны. Возникла проблема точности оценки силовых констант, а конкретнее, той степени, с которой они описывают реальный кристалл. Надо отметить, что большая часть энергии деформации связана с силами изгиба связей, а значит, точность определения этой энергии в большой степени зависит от значений силовых констант изгиба связи.

Необходимо проанализировать достоверность значений силовых констант в ППВС Мартина–Китинга. Также необходимо показать, насколько важным будет их корректное определение, особенно для одного из главных вкладов в энергию деформации – силы изгиба связи. Еще раз отметим, что большая часть энергии деформации связана с силами изгиба связей. Следовательно, точность определения этой энергии в большой степени зависит от значений силовых констант изгиба связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черемухина И. А. Теоретические подходы к расчету термодинамики квазибинарных полупроводниковых твердых растворов // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2018. № 10. С. 11–17.
2. Черемухина И. А. Микроскопические термодинамические модели квазибинарных полупроводниковых твердых растворов // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2019. № 6. С. 5–13.
3. Onda T., Ito R., Ogasawara N. Thermodynamic theory of III-V semiconductor ternary solid solutions // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 25. P. 82–89.
4. Harrison W. A. Electronic Structure and Properties of Solids. San Francisco: Freeman. 1980.
5. Harrison W. A. Theory of two-center bond // Phys. Rev. 1983. Vol. B27. P. 3592–3604.
6. Verleur H. W., Barker A. S. Infrared lattice vibrations in GaAsP alloys // Phys. Rev. 1966. Vol. 149. P. 715–729.
7. Fukui T. Atomic structure model for $Ga_xIn_{1-x}As$ solid solution // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. P. 5188–5191.
8. Ichimura M., Sasaki A. Short-range order in III-V ternary alloy semiconductors // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. P. 3850–3855.
9. Guggenheim E. A. Mixtures: The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys. Oxford.: Oxford University Press, 1952.
10. Quasichemical approximation in binary alloys / A. Sher, M. Vanschil, A.-B. Chen et al. // Phys. Rev. 1987. Vol. 36B. P. 4279–4295.
11. Keating P. M. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure // Phys. Rev. 1966. Vol. 145. P. 637–650.
12. Martin R. M. Elastic properties of ZnS structure semiconductors // Phys. Rev. 1970. Vol. 1B. P. 4005–4011.

I. A. Cheremukhina

Saint Petersburg Electrotechnical University

DEVELOPMENT OF THE BASIC PROVISIONS OF THE THERMODYNAMIC MODEL OF QUASIBINARY SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS

The basic provisions of the thermodynamic model of semiconductor quasibinary solid solutions are presented. The model describes A^3B^5 and A^2B^6 semiconductor compounds with a sphalerite structure taking into account short-range correlations. The priority task is to calculate the internal energy and configurational entropy of the system. The determination of the excess values of these characteristics obtained by mixing the components of the solid solution is made. To solve this problem, a tetrahedron consisting of five atoms is selected as the main cluster. Five types of tetrahedral cells are introduced. Moreover, each tetrahedron is formed by five atoms – one central atom C and four atoms A or B at the vertices of the tetrahedron. Excessive internal energy due to the mixing of two binary components is described as the strain energy caused by local distortions of the crystal lattice. The probability of occurrence of each type of tetrahedron, as well as the configurational entropy caused by mixing, are determined using the quasi-chemical approximation.

Solid solution, tetrahedron, excess internal energy, binding energy, configurational entropy, strain energy