

УДК 621.315.592

И. А. Черемухина

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

Применение приближения поля валентных сил для расчета энергии деформации в термодинамической модели квазибинарных полупроводниковых твердых растворов

Описано применение подхода Мартина–Китинга, известного как приближение поля валентных сил (ППВС), к определению энергии деформации кристаллической решетки в рамках термодинамической модели квазибинарных полупроводниковых твердых растворов. Использование ППВС приводит к удовлетворительным результатам при вычислениях данной энергии для кристаллической решетки со структурой сфалерита. В этом случае взаимодействия атомов в решетке учитываются для первой и второй координационных сфер. Применение модели динамики решетки позволило сделать проверку значений силовых констант, введенных в методе Мартина–Китинга. Показано, что модель достаточно хорошо описывает вышеупомянутые константы для атомов твердых растворов, имеющих малые массы и радиусы, но приводит к неудовлетворительным результатам для соединений с возрастающим металлическим характером связи. Проведено сравнение значений силовых констант, рассчитанных по методу Мартина–Китинга с использованием упругих постоянных кристалла, со значениями этих констант, вычисленных с применением фононных спектров полупроводников. Показано хорошее согласие сравниваемых значений с расхождением не более 15 %. Таким образом, было обосновано использование силовых констант Мартина–Китинга в рассматриваемой термодинамической модели квазибинарного полупроводникового твердого раствора.

Приближение поля валентных сил, твердый раствор, энергия деформации, силовые константы, сила изгиба связей, растяжение связей, фононный спектр

Соединения алмазоподобных полупроводников типа A^3B^5 и A^2B^6 и многокомпонентные твердые растворы на их основе в настоящее время представляют собой базовые материалы в технологии полупроводников. В [1], [2] был выполнен подробный обзор как феноменологических, так и микроскопических моделей, используемых при описании термодинамических свойств полупроводниковых твердых растворов. Были проанализированы достоинства и недостатки тех или иных подходов. Был сделан вывод о построении усовершенствованной термодинамической модели. В [3] были изложены основные положения такой модели применительно к квазибинарным полупроводниковым твердым растворам типа $A_xB_{1-x}C$ со структурой сфалерита с учетом корреляций ближнего порядка. Для того чтобы описать конфигурационную энтропию и внутреннюю энергию системы в виде базового кластера, в рассмотрение вводилась тетраэдрическая ячейка,

образованная пятью атомами. Получаемая при этом избыточная внутренняя энергия определялась как энергия деформации, вызванная искажениями решетки кристалла. С помощью квазихимического приближения были оценены как вероятность появления каждого из пяти типов тетраэдрической ячейки, так и конфигурационная энтропия системы.

Применение приближения поля валентных сил Мартина–Китинга. В предлагаемой термодинамической модели для корректного определения энергии деформации кристалла было выбрано приближение поля валентных сил (ППВС), предложенное Китингом и Мартином в [4], [5]. Как уже отмечалось ранее, избыток в энергию деформации вносят искажения кристаллической решетки, вызванные смешением компонентов раствора с атомами разных размеров. С помощью метода ППВС можно наиболее легко феноменологически описать кристалл с расположением

атомов в виде тетраэдра и имеющиеся в нем короткодействующие валентные силы. Использование ППВС для описания энергии деформации для кристаллической решетки со структурой сфалерита приводит к удовлетворительным результатам, причем учитываются взаимодействия атомов решетки как в первой, так и во второй координационных сферах. Также следует отметить, что применение ППВС к полупроводниковым соединениям A^3B^5 и A^2B^6 дает хорошее согласие с их экспериментально определенными упругими постоянными кристалла. В [4] Китинг описал новый теоретический подход для описания динамики кристаллической решетки со структурой алмаза и ее упругих свойств. В своей модели Китинг считает главными типами взаимодействий между атомами только два – взаимодействия между центральным атомом тетраэдрической ячейки кристалла и его ближайшими соседями и взаимодействие последних между собой.

Для описания этих двух основных типов взаимодействий Китинг в своем подходе впервые вводит новые параметры, позволяющие учесть эти взаимодействия, – силовые константы α и β . По Китингу, эти введенные константы связаны с упругими постоянными кристалла C_{11} , C_{12} , C_{44} следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} C_{11} &= (\alpha + 3\beta)/4a; \\ C_{12} &= (\alpha - \beta)/4a; \\ C_{44} &= \alpha\beta/(\alpha + \beta)a, \end{aligned}$$

где a – период кристаллической решетки. Кроме того, Китинг вывел выражение, где представленные упругие постоянные связаны между собой:

$$2C_{44}(C_{11} + C_{12}) = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 3C_{12}).$$

Расчет упругих постоянных для материалов со структурой алмаза по предложенным Китингом соотношениям дает хорошее согласие с экспериментальными результатами для углерода, кремния, германия [6].

Мартин в [5] развил описанный подход Китинга применительно к полупроводниковым соединениям A^3B^5 и A^2B^6 со структурой сфалерита. Силовые константы растяжения связей α и изгиба связей β Мартин рассчитывает при помощи соотношений Китинга. В своем подходе Мартин пользуется выражениями для силовых констант растяжения связей α и изгиба связей β , предложенными Китингом. Но кроме этого к данным выражениям он добавляет член, учитывающий вклад

сил Кулона, действующих на эффективный точечный ион.

Для каждой тетраэдрической ячейки энергию искажения решетки по методу ППВС Мартина–Китинга можно записать в виде

$$U_n = \frac{1}{2}\alpha \left(\frac{3}{4d^2}\right) \sum_{i=1}^4 [\Delta(\mathbf{d}_i \mathbf{d}_i)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 \beta \left(\frac{3}{4d^2}\right) \sum_{i,j>i} [\Delta(\mathbf{d}_i^s \mathbf{d}_j^s)]^2, \quad (1)$$

где $i, j = 1 \dots 4$ – связи вокруг каждого атома; \mathbf{d}_i – векторы связи вокруг атома; \mathbf{d}_i^s и \mathbf{d}_j^s – векторы связей вокруг атома s , $s = 1, 2$ – тип атомов (A или B); d – равновесная длина связи; α и β – постоянные сил удлинения связи и искажения угла между связями. Вклад в энергию от сил удлинения связей между соседними атомами вносит первое слагаемое в (1). Второе слагаемое соответствует вкладу при отклонении значений углов между связями от идеальных величин этих углов в неискаженном тетраэдре.

Для описания вклада кулоновских сил в энергию деформации в методе вводится так называемая модель жестких точечных ионов, имеющих заряды $\pm Z^*$. Взаимодействие между ионами описывается с помощью выражения для потенциала Кулона – $\pm Z^{*2} e^2 / \epsilon R$, где R – расстояние между ионами. Стабильность кристалла требует также учесть и эффекты линейного отталкивания между ионами. Эти эффекты были учтены посредством параметра, равного Z^{*2} / ϵ .

В ППВС выражения, связывающие упругие постоянные кристалла и силовые константы α и β , введенные Мартином и Китингом, имеют вид

$$C_{11} + 2C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{4d} (3\alpha + \beta) - 0.355C_0; \quad (2)$$

$$C_{11} - C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{d} \beta - 0.136C_0 - C\xi^2; \quad (3)$$

$$C_{44} = \frac{\sqrt{3}}{4d} (\alpha + \beta) - 0.136C_0 - C\xi^2. \quad (4)$$

Величины C , ξ , S , C_0 определяются выражениями, приведенными далее:

$$C = \frac{\sqrt{3}}{4d} (\alpha + \beta) - 0.266SC_0; \quad (5)$$

$$\xi = \left[\frac{\sqrt{3}}{4d} (\alpha - \beta) - 0.294SC_0 \right] / C; \quad (6)$$

$$S = Z^{*2}/\varepsilon; \quad (7)$$

$$C_0 = e^2/d^4. \quad (8)$$

где Z^* – эффективный заряд; ε – диэлектрическая постоянная; e – заряд электрона; величина C_0 имеет размерность упругой постоянной.

При расчетах параметр Z^* рассматривается как динамический эффективный заряд, получаемый при расщеплении оптических мод

$$S = Z^{*2}/\varepsilon = (\Omega/4\pi e^2) m (\omega_l^2 - \omega_t^2),$$

где Ω – объем элементарной ячейки; m – приведенная масса; ω_l и ω_t – оптические частоты поперечных и продольных мод, соответственно.

Соотношения (2)–(8) далее используются при расчете параметра внутренней деформации:

$$\xi = (C_{12} - C')/(C_{11} + C_{12} - C'),$$

где величина $C' = 0.314SC_0$.

К тому же соотношения (2)–(8) приводят к формуле, связывающей упругие постоянные между собой, которую можно проверить экспериментально:

$$2C_{11}(C_{11} + C_{12} - C') / [(C_{11} - C_{12}) \times (C_{11} + 3C_{12} - 2C') + 0.831C'(C_{11} + C_{12} - C')] = 1,$$

Если положить $C' = 0$, то последняя формула переходит в формулу, предложенную Китингом.

Ранее авторы [7] отмечали, что даже незначительное изменение численных значений силовых констант α и β существенно влияет на энергию деформации, а это, в свою очередь, приводит к качественным и количественным изменениям в фазовых диаграммах. Нужно отметить, что до настоящего времени не было сделано приемлемой оценки таких изменений.

Таким образом, при вычислении значений силовых констант приходим к двум важным проблемам, каждую из которых необходимо рассмотреть отдельно.

Первая проблема возникает непосредственно при выборе метода вычисления силовых констант. Проведем анализ значений этих констант в выбранном нами методе ППВС Мартина–Китинга. Также будет показано, какой вклад в эти константы, а значит, и в энергию деформации вносят силы искажения угла между связями.

Вторая проблема при определении силовыми константами, – это зависимость их численных значений от температуры. Данный вопрос будет рассмотрен в следующих публикациях.

Вернемся к первой проблеме корректного определения силовых констант. Применительно к неполярным полупроводникам сила удлинения связей между ближайшими соседними атомами будет вносить главный вклад в энергию деформации кристалла. Второй по важности вклад вносит сила изгиба связи, проявляющаяся в изменении углов между связями атомов. Экспериментальные данные по рамановским и инфракрасным частотам для молекул или кристаллов [8] в данном случае могут быть использованы для получения численных значений силовых констант.

Существует проблема точного определения значений силовых констант в той мере, в какой они описывают реальный кристалл. Использование метода ППВС при определении энергии деформации такого кристалла приводит к тому, что ошибки в значениях силовых констант могут быть как количественными, так и качественными. Последнее обстоятельство может привести к достаточно большим погрешностям в величинах энергии деформации.

В [9] приведены расчеты силовых констант изгиба связи для кремния, сделанные различными методами (табл. 1). Результаты показывают достаточно большое несогласие между методами. Так, значения силовых констант, рассчитанные Баррафом и Склётером [10], а также Мартином [5], отличаются в несколько раз. Причем в интервале, ограниченном этими значениями, расположены величины силовых констант из других методов.

Таблица 1

Метод расчета	β , Н/м
Подгонка к упругим постоянным (Мартин, 1970)	13.81
Подгонка к плотности состояний фононов	7.10
Метод локальной плотности для малых кластеров	6.97
Метод Хартри–Фока для малых кластеров	6.09
Подгонка к сжимаемости и выбранным фононам (Барраф, Кэйн, Склётер, 1980)	4.70

Модель динамики решетки. Рассмотрим, насколько оправдано применение подхода Мартина–Китинга для корректного определения силовых констант. Сравним значения этих констант по ППВС с их значениями, полученными другими способами. Расчет данных констант проведем методом ППВС, а также с помощью фононных спектров, определенных по модели динамики решетки материалов со структурным типом сфалерит, предложенной в [11]. Модель оказалась приемлемой при определении собственных ча-

стот фононных мод в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна, а также тензора упругих постоянных для полупроводниковых соединений A^4B^4 , A^3B^5 , A^2B^6 , A^1B^7 . Применение модели жесткого иона и приближения деформируемой связи позволило учесть дальнедействующую кулоновскую составляющую потенциала решетки.

Рассмотрим подробнее положения предлагаемой модели динамики решетки. Полагается оправданным условное разделение динамической матрицы на две составляющие: на короткодействующую ковалентную $[R_{\alpha\beta}]$ и дальнедействующую кулоновскую $[C_{\alpha\beta}]$. Представленное ниже секулярное уравнение позволяет найти, используя модель жесткого иона, энергию независимых нормальных мод:

$$[M]\omega^2[u] = ([R_{\alpha\beta}] + [Z][C_{\alpha\beta}][Z])[u]. \quad (9)$$

где $[M]$, $[u]$, $[Z]$ – диагональные матрицы масс частиц, их смещений и эффективных ионных зарядов, соответственно; $[R_{\alpha\beta}]$ и $[C_{\alpha\beta}]$ – эрмитовы матрицы короткодействующего и дальнедействующего кулоновского взаимодействий, соответственно; ω – частоты нормальных мод.

Следует отметить, что при расчете короткодействующей ковалентной части учитывались лишь взаимодействия между центральным атомом тетраэдрической ячейки и его ближайшими соседями, а также взаимодействие последних друг с другом. Расчет дальнедействующей кулоновской части велся с учетом ион-ионного, ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействий.

Чтобы рассчитать фононный спектр, нужно определить соответствующие параметры матрицы в (9). Это можно сделать, задав необходимое выражение для потенциальной энергии кристалла в зависимости от смещения атомов. Фононный спектр получим, найдя собственные частоты мод.

Так как в методе ППВС Мартина–Китинга брались в расчет только центральные и нецентральные взаимодействия для первой координационной сферы тетраэдра, выражение для потенциальной функции имеет вид

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{3}{8r_0^2} \sum_{l^0} \alpha \left[(\mathbf{r}\mathbf{r}) - r_0^2 \right]^2 + \frac{3}{8r_0^2} \sum_{2-l-2} \beta_1 \left[(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j) + \frac{1}{3}r_0^2 \right]^2 +$$

$$+ \frac{3}{8r_0^2} \sum_{l-2-l} \beta_2 \left[(\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j) + \frac{1}{3}r_0^2 \right]^2, \quad (10)$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор связи; \mathbf{r}_0 – радиус-вектор связи в неискаженном кристалле; l^0 – число связей центрального атома; l – число нецентральных взаимодействий между соответствующими атомами. Первое слагаемое в (10) описывает взаимодействие центрального атома C тетраэдра с его ближайшими соседями – атомами первой координационной сферы. Второе и третье слагаемые учитывают нецентральные взаимодействия между атомами, составляющими первую и вторую координационные сферы. Параметры β_1 и β_2 определяют изменения углов между связями при отклонении атомов от их положений равновесия. Параметр β_1 описывает искажение углов между связями атомов первой координационной сферы; β_2 – искажение углов между связями атомов первой и второй координационной сфер.

Силы, действующие на коротком расстоянии между k -м и l -м атомами, определяются, как уже отмечалось, ковалентной составляющей, для которой в ППВС выбран вид

$$R_{\alpha\beta}(kl) = \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \sum_{k,l} \frac{d^2 \Phi_{\alpha\beta}}{du_{\alpha}(k) du_{\beta}(l)} \exp\{i[\mathbf{q}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k)]\},$$

где m_1 и m_2 – массы взаимодействующих атомов; u_{α} и u_{β} – α -я и β -я составляющие смещения атома из его положения равновесия ($\alpha = x, y, z$ и $\beta = x, y, z$ в декартовых координатах); \mathbf{r}_k и \mathbf{r}_l – радиус-векторы k -го и l -го атомов; $\mathbf{q} = q_x + q_y + q_z$.

Для дальнедействующей кулоновской составляющей выбран вид

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, kk') = \sum_{kk'} \Phi_{\alpha\beta}^C(kl, k'l') \frac{\exp\{-2\pi i(\mathbf{q}\mathbf{r})\}}{\sqrt{m_1 m_2}},$$

где $\Phi_{\alpha\beta}^C$ – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия атома k элементарной ячейки l с атомом k' элементарной ячейки l' .

Представленная модель динамики решетки использует четыре основных микроскопических модельных параметра. Три из них рассчитывались для ковалентной части динамической матрицы. Первый параметр α описывает способность упругих связей между атомами сжиматься или растягиваться, тем самым определяя силовую

константу растяжения связей. Два следующих впервые введенных параметра β_1 и β_2 ковалентной части матрицы должны отвечать за силы, приводящие к искажению углов между связями атомов первой и второй координационных сфер. Кроме того, эти параметры будут определять стремление подрешеток сохранить локальную конфигурацию в виде тетраэдра. В предшествующих аналогичных моделях такого разделения силовой константы β не было, и она принималась одинаковой для связей между атомами различных координационных сфер.

Приближение жесткого точечного иона, применяемое в модели для описания кулоновской части динамической матрицы, дает четвертый модельный параметр – заряд $\pm q^*$, которым, как предполагается, обладают атомы.

Описанные четыре микроскопических параметра дополняются в модели тринадцатью экспериментальными. Три из них соответствуют упругим постоянным C_{11} , C_{12} , C_{44} кристалла, а остальные десять – значениям продольных и поперечных оптических и акустических фононов в точках Γ , X, L зоны Бриллюэна. Ввод данных параметров обусловлен необходимостью корректного вычисления силовых констант Мартина–Китинга в рамках модели. Такая корректность может быть соблюдена при условии хорошего согласия экспериментальных частот фононных мод в соответствующих точках зоны Бриллюэна и данных по упругим постоянным с расчетными собственными частотами. Также стоит отметить, что кроме таких реперных точек брались в расчет как массы атомов обоих типов, так и период трансляции кристаллической решетки. Далее, задав весь этот набор экспериментальных параметров (известных из литературы), рассчитываем фононный спектр. Определяем степень согласованности расчетного спектра с экспериментальными результатами. Если не наблюдается приемлемого согласия с последними, то проводится процедура оптимизации набора модельных параметров α , β_1 и β_2 .

В табл. 2 представлены данные по силовым константам α , β_1 и β_2 растяжения связей и изменения углов между связями атомов, рассчитанные из фононных спектров для некоторых полупроводниковых соединений A^4B^4 , A^3B^5 , A^2B^6 со структурой сфалерита.

Далее необходимо сравнить значения этих силовых констант, полученные из фононных спектров, с их значениями, рассчитанными Мартином и Китингом с использованием упругих постоянных. Данные, полученные Мартином и Китингом, представлены в табл. 3. При сравнении результатов табл. 2 и 3 видим, что наблюдается хорошее согласие для силовой константы α растяжения связей с расхождением, не превышающим 15 %.

Таблица 2

Соединение	α , Н/м	β_1 , Н/м	β_2 , Н/м
SiC	75.22	7.5	38.560
GaP	43.333	2.426	5.385
GaAs	43.24	0.3502	1.778
GaSb	37.86	0.3651	4.009
InP	39.88	0	5.957
InAs	36.984	0	0

Таблица 3

Соединение	α , Н/м	β , Н/м
SiC	88.00	47.52
AlP	47.29	9.08
AlAs	43.05	9.86
AlSb	35.35	6.79
GaP	47.32	10.46
GaAs	41.19	8.94
GaSb	33.16	7.23
InP	43.04	6.24
InAs	35.18	5.49
InSb	26.61	4.28
ZnS	44.92	4.81
ZnSe	35.24	4.23
ZnTe	31.35	4.45
CdTe	29.02	2.44

Результаты для силовой константы изменения угла между связями следующие. Как говорилось ранее, расчет в модели проводился для достаточно большого списка соединений A^4B^4 , A^3B^5 , A^2B^6 со структурой сфалерита. И только для соединений с малыми массами атомов и атомными радиусами, а именно для соединений SiC, GaP, GaAs, GaSb, наблюдалось удовлетворительное согласие для β_1 и β_2 . В свою очередь, при увеличении масс атомов и доли ионности связи можно наблюдать уменьшение константы изменения угла между связями, а также уменьшение константы растяжения связи. Данная проблема не учитывалась в предложенной модели динамики решетки, поскольку это не было задачей данной статьи, но может послужить способом ее усовершенствования.

Несмотря на расхождение в результатах по силовой константе β , сделан вывод об обоснованности применения силовых констант Мартина–Китинга.

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. Черемухина И. А. Разработка основных положений термодинамические модели квазибинарных полупроводниковых твердых растворов // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2020. № 5. С. 5–9.
4. 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.
5. Martin R. M. Elastic properties of ZnS structure semiconductors // Phys. Rev. 1970. Vol. 1B. P. 4005–4011.
6. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley & Sons, 1956.
7. Schabel M. C., Martin J. L. Structural model for pseudobinary semiconductor alloys // Phys. Rev. 1991. Vol. 43B. P. 11873–11883.
8. Nakashima S. I., Nakamura Y., Wada A. Raman phonons in cubic SiC // Phys. Soc. Japan. 1988. Vol. 57. P. 3828–3833.
9. Stoneham A. M., Torres V. T. B., Masri P. M. Interatomic potentials in semiconductors and their validity for defect calculations // Philosophical Magazine. 1988. Vol. A58. P. 93–106.
10. Baraff G. A., Schluter M. Migration of interstitials in silicon // Phys. Rev. 1984. Vol. B30. P. 3460–3470.
11. Комарова О. Л. Динамика решетки полупроводников со структурой сфалерита: дис. ... канд. физ.-мат. наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». СПб., 1997.

I. A. Cheremukhina

Saint Petersburg Electrotechnical University

APPLICATION OF THE APPROXIMATION OF THE VALENCE FORCE FIELD TO CALCULATE THE STRAIN ENERGY OF CRYSTAL IN THERMODYNAMIC MODEL OF QUASIBINARY SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS

The application of the Martin–Keating valence force field approximation (VFF) is described for calculating the strain energy of crystal in the framework of thermodynamic model of quasibinary semiconductor solid solutions. The use of VFF leads to satisfactory results in calculations of strain energy for a sphalerite-type lattice, taking into account the interactions in the first and second coordination spheres. To clarify the Martin–Keating force constants, a lattice dynamics model was used to calculate the phonon spectra of semiconductors with a sphalerite structure. It is shown that the model allows to correctly calculate the force constants for compounds with small atomic masses and atomic radii, but leads to unsatisfactory results for compounds with an increasing metallic character of the bond. A comparison of the values of the force constants calculated from the phonon spectra with their Martin–Keating values determined from fitting to elastic constants shows a fairly good agreement with a discrepancy of no more than 15 %. This allows to conclude that the application of the Martin–Keating force constants in the proposed thermodynamic model of a solid solution is justified.

Valence force field approximation, solid solution, strain energy, force constants, bending force of bonds, stretching of bonds, phonon spectrum