

01;05.1;06.2

©1995

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И СВЕРХСТРУКТУРЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$

В.А.Елюгин, С.А.Никишин

Твердые растворы $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ являются новым перспективным полупроводниковым материалом, однако конкретные особенности кристаллической структуры этих растворов, определяющие зависимость от состава основных параметров (ширина запрещенной зоны [1], показатель преломления и т.п.), мало изучены. Интерес к кубической модификации (структура цинковой обманки) этих твердых растворов в последнее время возрос благодаря успешному применению при их изготовлении таких неравновесных методов выращивания, как газовая эпитаксия из металлоорганических соединений и молекулярно-пучковая эпитаксия [2-5]. Для кубической модификации бинарных соединений GaAs и GaN разница в постоянных решетки превышает 20%, что должно приводить к значительным внутренним напряжениям в твердых растворах $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ и, следовательно, влиять на их кристаллическую структуру на микроскопическом уровне.

Цель работы — теоретическое описание влияния внутренних напряжений на кристаллическую структуру твердых растворов $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ для случая, когда образующие их бинарные соединения имеют решетку типа цинковой обманки.

Кристаллическая структура большинства тройных твердых растворов соединений A^3B^5 и изоструктурных к ним соединений A^2B^6 имеет общие особенности [6,7]: 1) подрешетка, состоящая из атомов двух сортов, слабо искажена и соответствует закону Вегарда, а атомы в ней расположены случайным образом; 2) другая подрешетка сильно искажена таким образом, что расстояния между ближайшими атомами слабо зависят от состава раствора. Полагая, что эти особенности кристаллической структуры распространяются и на твердые растворы $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$, при расчетах мы приняли, подобно [8,9], за основную единицу кристаллической решетки тетраэдрическую ячейку одного размера, содержащую четыре аниона, расположенных в ее вершинах, и один атом галлия внутри ячейки. Всего имеется пять типов таких ячеек: 4As , $3\text{As}1\text{N}$, $2\text{As}2\text{N}$, $1\text{As}3\text{N}$ и 4N . Энергия

деформации этих ячеек вычислялась с помощью соотношений модели поля валентной силы [10] и макроскопических упругих постоянных для GaN из [11] и GaAs из [12]. Энергия внутренней деформации твердого раствора $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ со случайным расположением анионов в своей подрешетке может быть представлена как средняя энергия деформации тетраэдрической ячейки (\bar{u}):

$$\bar{u} = x^4 u^{4\text{As}} + 4x^3(1-x)u^{3\text{As}1\text{N}} + 6x^2(1-x)^2 u^{2\text{As}2\text{N}} + 4x(1-x)^3 u^{1\text{As}3\text{N}} + (1-x)^4 u^{4\text{N}}, \quad (1)$$

где $u^{4\text{As}}$, $u^{3\text{As}1\text{N}}$, $u^{2\text{As}2\text{N}}$, $u^{1\text{As}3\text{N}}$ и $u^{4\text{N}}$ — энергии деформации ячейки соответствующего типа. Расчетные значения средней энергии деформации ячейки для x , равного 0.25, 0.50 и 0.75, а также энергии деформации тетраэдрических ячеек, соответствующих этим составам, приведены в таблице.

Расчетные величины энергии деформации $u^{n\text{As}(4-n)\text{N}}$ одной тетраэдрической ячейки типа $n\text{As}(4-n)\text{N}$ (где $n = 1, 2, 3, 4$) и средней энергии деформации \bar{u} на одну тетраэдрическую ячейку со случайным расположением анионов в своей подрешетке. В одном моле $6.02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро) тетраэдрических ячеек. Выделены расчетные значения энергии деформации тетраэдрических ячеек, соответствующих составу x твердого раствора $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$

Состав x , мол.доли	Энергия деформации на одну тетраэдрическую ячейку $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$, Дж		
	0.25	0.50	0.75
$u^{4\text{As}} \cdot 10^{20}$	34.636	15.394	3.848
$u^{3\text{As}1\text{N}} \cdot 10^{20}$	15.399	4.993	2.653
$u^{2\text{As}2\text{N}} \cdot 10^{20}$	9.209	5.629	10.503
$u^{1\text{As}3\text{N}} \cdot 10^{20}$	4.533	9.467	23.249
$u^{4\text{N}} \cdot 10^{20}$	4.629	18.516	41.662
$\bar{u} \cdot 10^{20}$	6.177	7.845	5.805

Из таблицы видно, что аналогично другим твердым растворам соединений A^3B^5 энергии деформации тетраэдрических ячеек типов $3\text{As}1\text{N}$, $2\text{As}2\text{N}$ и $1\text{As}3\text{N}$ меньше, чем средние энергии деформации этих ячеек для растворов со случайным расположением анионов и составами, соответствующими таким типам ячеек [9,13]. Это позволяет сделать вывод о том, что твердые растворы $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ с $x = 0.25, 0.50$ и 0.75 могут существовать в виде сверхструктур, состоящих из тетраэдрических ячеек одного типа. При этом главной

особенностью этих твердых растворов по сравнению с растворами, не содержащими соединения GaN , является значительно большая величина разницы между средней энергией деформации тетраэдрической ячейки и энергией деформации тетраэдрической ячейки соответствующего типа. Как показали расчеты, она в несколько раз превосходит величину энтропийного члена в выражении для свободной энергии раствора со случайным расположением анионов. Именно это обстоятельство свидетельствует о возможности образования твердых растворов $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ с $x = 0.25, 0.50$ и 0.75 в виде сверхструктур, состоящих из тетраэдрических ячеек одного типа. Поскольку в тройных твердых растворах соединений A^3B^5 со случайным расположением атомов в одной из подрешеток энергия внутренней деформации составляет основную часть их энтальпии смешения [14], то критерием существования возможности формирования сверхструктуры из ячеек только одного типа будет выполнение следующего соотношения для сродства реакции ее образования:

$$A < \bar{u} + kT \left[x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \right] - u^{n\text{As}(4-n)\text{N}}, \quad (2)$$

где $x = 0.25n$, $n = 1, 2, 3$; $u^{n\text{As}(4-n)\text{N}}$ — энергия деформации тетраэдрической ячейки типа $n\text{As}(4-n)\text{N}$ из таблицы; $k[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$ — конфигурационная энтропия строго регулярного раствора с составом x на одну частицу (молекулу в нашем случае).

Образовавшиеся сверхструктуры должны быть метастабильными состояниями, а устойчивые состояния этих растворов представляют собой двухфазные системы из крайне разбавленных растворов. Однако переход в неустойчивое состояние по отношению к распаду на фазы этих сверхструктур будет невозможен из-за наличия в них когерентных напряжений, стабилизирующих кристаллическую структуру [15]. Следует отметить, что формирования сверхструктур, состоящих из тетраэдрических ячеек более чем одного типа, при выполнении условия (2) для системы $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ ожидать не следует. Это вытекает из того, что энергия деформации таких сверхструктур не меньше, чем внутренняя энергия неупорядоченного состояния. Следовательно, их свободная энергия больше, чем свободная энергия неупорядоченного состояния, так как его конфигурационная энтропия всегда больше конфигурационной энтропии сверхструктуры. Поэтому условие (2) для сродства реакций образования сверхструктуры, состоящей из ячеек одного типа, заведомо выполняется. В первую очередь это относится к сверхструктуре типа CuPt , обычно образующейся в неравновесных условиях роста тройных твердых растворов A^3B^5 [16]. Сверхструктура типа CuPt состоит из рав-

ных количеств ячеек типа $3A1B$ и $1A3B$, где A и B — катионы или анионы, а ее энергия внутренней деформации практически равна энергии внутренней деформации неупорядоченного раствора $GaAs_{0.5}N_{0.5}$.

Таким образом, проведенный теоретический анализ показал, что поиск условий получения твердых растворов $GaAs_xN_{1-x}$ с x , существенно отличающимися от 0 и 1, целесообразно вести вблизи составов с $x = 0.25, 0.50$ и 0.75 , где эти растворы должны образовываться в виде сверхструктур, обладающих существенно меньшими внутренними напряжениями по сравнению с неупорядоченными твердыми растворами. В наибольшей степени это относится к поиску условий получения упорядоченного твердого раствора $GaAs_{0.75}N_{0.25}$, энергия внутренней деформации которого равна энергии внутренней деформации неупорядоченного твердого раствора с составом $GaAs_{0.93}N_{0.07}$.

Авторы выражают благодарность Ж.И.Алфёрову за интерес и поддержку выполненной работы.

Список литературы

- [1] Sakai S., Ueta Y., Terauchi Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 33. Part 1. N 10. P. 4413–4417.
- [2] Weyers M., Sato M. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 12. P. 1396–1398.
- [3] Kondow M., Uomi K., Hosomi K., Mozume T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. Part 2. N 8A. P. L1056–L1058.
- [4] Bharatan S., Jones K.S., Abernathy C.R., Pearton S.J., Ren F., Wisk P.W., Lothian J.R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. V. 12. N 4. P. 1094–1098.
- [5] Novikov S.V., Foxon C.T., Cheng T.S., Tansley T.L., Orton J.W., Lacklison D., Johnston D., Baba-Ali N., Hooper S.E., Jenkins L.C., Eaves L. // J. Cryst. Growth. 1995. V. 146. P. 340–343.
- [6] Mikkelsen J.C., jr., Boyce J.B. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 12. P. 7130–7140.
- [7] Podgorny M., Czyzyk M.T., Motta N., Latardi P., Balzarotti A., Kisiel A., Zimnal-Starnawska M. // Solid State Commun. 1985. V. 55. P. 413.
- [8] Fukui T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. N 4. P. L208–L210.
- [9] Елюзин В.А., Срокина Л.В. // ДАН СССР. 1986. Т. 287. № 6. С. 1384–1387.
- [10] Martin R.M. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 10. P. 4005–4011.
- [11] Sherwin M.E., Drummond T.J. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. N 12. P. 8423–8425.
- [12] Kagaya H.-Matsuo, Soma T. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 126. K9–K13.
- [13] Ichimura M., Sasaki A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. N 7. P. 976.
- [14] Mikkelsen J.C., jr. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N 2. P. 500–505.
- [15] Cahn J.W. // Acta Metallurgica. 1963. V. 11. P. 179.
- [16] Gomyo A., Kobayashi K., Kawata S., Hino L., Suzuki T. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. P. 367.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
1 июня 1995 г.