

06

## Самоорганизация Zn и Te в MgS

© О.В. Елюхина, Г.С. Соколовский, В.И. Кучинский, В.А. Елюхин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия  
E-mail:elyukhina@mail.ioffe.ru

Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN, Av. IPN 2508,  
Col.San Pedro Zacatenco, México, D.F., 07360, México

Поступило в Редакцию 2 апреля 2006 г.

Теоретически исследованы условия, обеспечивающие термодинамическое преимущество для самоорганизации примесей Zn и Te в метастабильном MgS со структурой цинковой обманки. Появление тетраэдрических ячеек  $1\text{Te}4\text{Zn}$  термодинамически выгодно в твердом растворе  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}_y\text{S}_{1-y}$  ( $x \geq 4y$ ), обогащенном MgS в области разбавленных концентраций Te. При выполнении условий, которые представлены для температур роста ( $230^\circ\text{C}$ ) и отжига ( $500^\circ\text{C}$ ), свободная энергия раствора, в котором отдельные атомы Te должны быть окружены исключительно атомами Zn, меньше, чем раствора со случайным расположением примесей. Причиной данного явления является термодинамическое преимущество в формировании связей Mg–S и Zn–Te над связями Zn–S и Mg–Te, а также уменьшение энергии упругих напряжений после самоорганизации изоэлектронных примесей.

PACS: 81.05-t

Самоорганизация двух изоэлектронных примесей в растворах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  со структурой цинковой обманки, обогащенных AlN и GaAs, была предсказана ранее в [1]. Основная причина этого явления в термодинамическом преимуществе формирования связей Al–N и Ga–As над связями Al–As и Ga–N. Это преимущество должно приводить к самоорганизации примесных атомов Ga и Al вокруг расположенных случайным образом примесных атомов As или N соответственно. Как это было показано в [1], самоорганизация изменяет энергию упругих напряжений и уменьшает конфигурационную энтропию твердого раствора. Изменение энергии упругих напряжений в твердом растворе  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  относительно мало, так как размеры атомов Ga и Al близки. Среди широкозонных полупроводников со структурой цинковой обманки особый интерес представляет метастабильный MgS [2]. Изоэлектронные примеси Zn и Te в MgS существенно отличаются по

размерам от атомов матрицы, и их самоорганизация может уменьшать остаточные напряжения кристаллической решетки. Параметр MgTe больше, чем параметр решетки MgS, а ZnS меньше, чем ZnTe. Поэтому самоорганизация тетраэдрических ячеек 1Te4Zn в твердом растворе  $Zn_xMg_{1-x}Te_yS_{1-y}$ , обогащенном MgS, должна компенсировать расширение и сжатие кристаллической решетки отдельными атомами Zn и Te соответственно, уменьшая энергию внутренних напряжений. Самоорганизация тетраэдрических ячеек 1Zn4Te менее выгодна с точки зрения энергии упругих напряжений. Поэтому именно самоорганизация тетраэдрических ячеек 1Te4Zn рассматривается в данной статье. При некотором соотношении между концентрациями примесей можно ожидать, что все атомы Te будут окружены атомами Zn. Условия, когда такой раствор термодинамически более выгоден, чем случайный, исследованы в данной статье.

Самоорганизация становится термодинамически выгодной, если свободная энергия самоорганизованного твердого раствора меньше, чем случайного. Свободная энергия твердого раствора  $Zn_xMg_{1-x}Te_yS_{1-y}$  зависит от структурных, термодинамических и упругих свойств входящих в него соединений. Можно представить свободную энергию как сумму химической, конфигурационной и упругой составляющих [1]. Химическая составляющая представима как вклад энтальпий входящих в раствор соединений, упругая составляющая — это энергия упругих напряжений, конфигурационная учитывает энтропию. Все они зависят от взаимного расположения атомов.

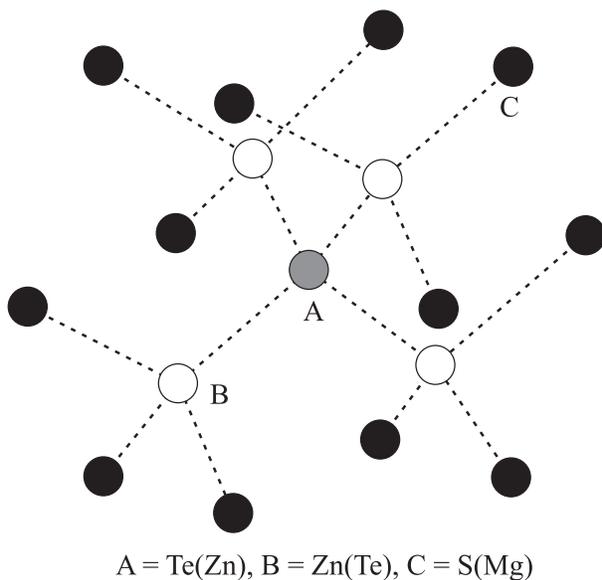
Рассмотрим самоорганизованный твердый раствор  $Zn_xMg_{1-x}Te_yS_{1-y}$ , содержащий только связи Mg–S, Zn–S и Zn–Te при условии  $4y \leq x$ . В этом случае образуются кластеры из четырех связей Zn–Te вокруг атомов Te. Эти кластеры соответствуют четырем тетраэдрическим ячейкам 1Zn1Te3S, содержащим связи Zn–Te и Zn–S, показанным на рис. 1.

Химическая составляющая свободной энергии самоорганизованного и твердого растворов выражаются как

$$H_{SA} = H_{ZnTe}^{ZB}y + H_{ZnS}^{ZB}(x - y) + H_{MgS}^{ZB}(1 - x),$$

$$H_R = H_{ZnTe}^{ZB}xy + H_{ZnS}^{ZB}x(1 - y) + H_{MgTe}^{ZB}(1 - x)y + H_{MgS}^{ZB}(1 - x)(1 - y),$$

где  $H_{ZnTe}^{ZB}$  — энтальпия ZnTe со структурой цинковой обманки. Разница между химическими составляющими в этих твердых



**Рис. 1.** Квадруплет тетраэдрических ячеек  $1\text{Zn}1\text{Te}3\text{S}$ , образованных вокруг атома Te в твердом растворе  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}_y\text{S}_{1-y}$ , обогащенном MgS.

растворах зависит от соотношения между энергиями атомизации, равного аналогичному соотношению между энтальпиями образования  $H_{\text{ZnTe}}^{0f.ZB} + H_{\text{MgS}}^{0f.ZB} - H_{\text{MgTe}}^{0f.ZB} - H_{\text{ZnS}}^{0f.ZB} = 98.3 \text{ kJ/2mol}$ . Использование энтальпий образования возможно, так как самоорганизация приводит к реакции между связями, выражающейся как  $\text{Zn-S} + \text{Mg-Te} \rightarrow \text{Zn-Te} + \text{Mg-S}$ . Энтальпии образования соединений ZnS, ZnTe и MgS со структурой цинковой обманки взяты из [3–5]. Энтальпия образования ZnTe со структурой вюрцита из [6] была взята как энтальпия образования ZnTe со структурой цинковой обманки, поскольку согласно подходу, разработанному в [7], энтальпии образования одного и того же бинарного соединения с разными структурами можно считать близкими.

Упругая составляющая свободной энергии самоорганизованного твердого раствора описывается методом, предложенным в [8]. Энергия упругих напряжений выражается через сумму двух слагаемых: деформационной энергии четырех тетраэдрических ячеек  $1\text{Zn}1\text{Te}3\text{S}$ , вычислен-

ной в модели поля валентных сил [1], и энергии упругих напряжений твердого раствора вне этих ячеек, представленной как деформационная энергия упругой среды с радиальным смещением атомов, обратно пропорциональным квадратам расстояний от центрального атома Te. Коэффициенты жесткости MgS со структурой цинковой обманки  $C_{11}$  и  $C_{12}$  взяты из [9]. Коэффициент жесткости  $C_{44}$  был вычислен из  $C_{11}$  и  $C_{12}$  по формуле  $C_{44} = 3(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12}) / (7C_{11} + 2C_{12})$  [10]. Упругие константы связи и углов между связями в материале MgS со структурой цинковой обманки были вычислены как  $\alpha_{\text{MgS}} = 32.53 \text{ N/m}$  и  $\beta_{\text{MgS}} = 2.77 \text{ N/m}$ , а MgTe как  $\alpha_{\text{MgTe}} = 28.81 \text{ N/m}$  и  $\beta_{\text{MgTe}} = 2.27 \text{ N/m}$  [10]. Коэффициенты жесткости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  для MgTe были взяты из [11]. Энергия упругих напряжений твердого раствора вычислялась из условия ее минимума.

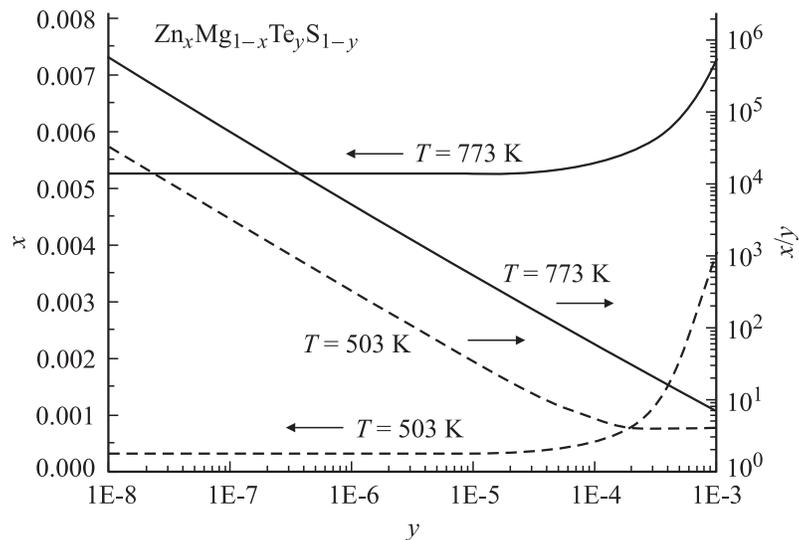
Конфигурационная составляющая свободной энергии самоорганизованного твердого раствора записывается как [1]

$$RT \left\{ \begin{array}{l} (x - 4y) \ln(x - 4y) + (1 - x) \ln(1 - x) \\ + y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y) \end{array} \right\}.$$

Предполагается, что атомы Te расположены случайным образом. Конфигурационная составляющая случайного твердого раствора выражается известным способом.

Для демонстрации влияния уменьшения энтропии на условия, при которых самоорганизация термодинамически выгодна, были выбраны температуры роста и отжига, равные 230 и 500°C соответственно. Для исследования была выбрана область разбавленных концентраций Te от  $y = 1 \cdot 10^{-8}$  до  $y = 1 \cdot 10^{-3}$ . Проведенные вычисления показали, что появление тетраэдрических ячеек 1Te4Zn вокруг всех атомов Te термодинамически более выгодно, чем случайное расположение примесей при обеих температурах. Минимальная концентрация Zn и отношение концентрации Zn к концентрации Te, при которых свободные энергии полностью кластерно упорядоченного и случайного растворов равны, показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2, концентрации Zn достаточно низки и находятся в узких диапазонах  $3.13 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 4 \cdot 10^{-3}$  и  $5.25 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 7.37 \cdot 10^{-3}$  для температур роста и отжига. Эта разница демонстрирует влияние температуры на условия, необходимые для самоорганизации в  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}_y\text{S}_{1-y}$  ( $4y \leq x \leq 1$ ).

Самоорганизация может быть результатом такого перемещения атомов как миграция на поверхности растущего кристалла или са-



**Рис. 2.** Условия, когда свободные энергии полностью кластерно упорядоченного и случайного  $Zn_xMg_{1-x}Te_yS_{1-y}$ , обогащенного MgS, равны, приведены при температурах роста (нижние кривые) и отжига (верхние кривые).

модиффузия в объемном кристалле, приводящая к образованию термодинамически стабильного состояния. Результаты, полученные для  $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$  и  $Al_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ , подтверждают преимущественное формирование термодинамически выгодных связей [12,13]. Наряду с этими результатами может быть сделан вывод, что эпитаксиальный рост в этих работах был проведен в условиях, близких к равновесным. Можно ожидать, что  $Zn_xMg_{1-x}Te_yS_{1-y}$  твердые растворы могут быть выращены в подобных условиях. Однако уже сформированный случайный твердый раствор  $Zn_xMg_{1-x}Te_yS_{1-y}$  может быть переведен в стабильное состояние упорядоченного раствора с помощью отжига.

Было показано, что преимущество в формировании связей Zn–Te и Mg–S над связями Zn–S и Mg–Te и уменьшение энергии упругих напряжений должно приводить к самоорганизации примесей Zn и Te в MgS в широком диапазоне концентраций. При условии разбавленности примеси Te самоорганизация должна происходить как образование тетраэдрических кластеров  $1Te4Zn$ .

## Список литературы

- [1] *Elyukhin V.A., Sánchez V.M., Elyukhina O.V.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 1704.
- [2] *Bradford C., O'Donnel C.B., Urbaszek B.* et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 195309.
- [3] *Sanderson R.T.* Chemical Bonds and Bond Energy, New York: Academic, 1971. P. 136.
- [4] *Ekbundit S., Chizmeshya A., La Violette R.* et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 8251–8265.
- [5] *Landolt-Börnstein.* New Series / Ed. by O. Madelung. V. 17b. Berlin: Springer, 1982.
- [6] *Parker V.B., Wagman D.D., Evans W.H.* NBS Technical Note 270-6. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Physical Chemistry Division. Institute for Materials Research NBS, Washington, 1971. P. 19.
- [7] *Sanderson R.T.* Chemical Bonds and Bond Energy. New York: Academic, 1971. P. 15.
- [8] *Chen A.-B., Sher A.* Semiconducting Alloys. New York: Plenum Press, 1995. P. 302.
- [9] *Wolverson D., Bird D.M., Bradford C.* et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 113203.
- [10] *Martin R.M.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 4005.
- [11] *Adachi S.* Handbook on Properties of Semiconductors. V. 3. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 54.
- [12] *Ichida M., Masuda A., Yamamoto A.* et al. // Phys. Status Solidi (c). 2003. V. 3. P. 2745.
- [13] *Geppert T., Wagner J., Köhler K.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 2081.