

УДК 621.315.592

МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^3B^5

А. А. Копылов, И. И. Парфенова

Проведено численное моделирование распределения вероятностей межатомных расстояний в кристаллической решетке тетраэдрических твердых растворов для ряда координационных сфер с использованием континуального приближения. Рассмотрены общие характеристики и получены зависимости от состава параметров структурного беспорядка. Показано, что континуальная модель может быть использована для их количественной оценки.

Структурный беспорядок представляет собой геометрическое искажение кристаллической решетки и присутствует в твердых растворах наряду с химическим беспорядком. Информация об атомной структуре кристаллов твердых растворов необходима для корректного рассмотрения целого круга вопросов, включающих прежде всего характеристики зонной структуры, динамику кристаллической решетки, особенности электронного и колебательного спектров примесных центров, термодинамические параметры.

Несмотря на то что твердые растворы полупроводников интенсивно исследуются более 20 лет и широко используются на практике, эффекты структурного беспорядка полностью игнорировались до самого последнего времени. Только сравнительно недавно, с развитием методики исследований тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (ТСРСП), удалось впервые экспериментально определить характеристики ближнего порядка в кристаллах полупроводниковых твердых растворов на примере соединений $Ga_{1-x}In_xAs$ [1, 2]. Это стимулировало появление ряда теоретических [3-7] и экспериментальных [8-10] работ, посвященных изучению структурного беспорядка в кристаллах трехкомпонентных твердых растворов со структурой сфалерита. Целью настоящей работы является развитие континуального подхода [7], позволяющего последовательно рассматривать статистические характеристики структурных искажений в кристаллах твердых растворов. Приведен также критический анализ существующих моделей «дискретной» решетки [3-5].

1. К в а з и к о н т и н у а л ь н а я м о д е л ь

Трехкомпонентный твердый раствор типа $A_{1-x}B_xC$ может рассматриваться как продукт замещения в одной из подрешеток атомов одного сорта (А) атомами другого (В). Структурные искажения кристаллической решетки определяются наложением полей деформации, генерированных при замещении отдельных атомов. Определим поле смещений $u(R_n)$ для всех узлов решетки R_n .

Для реализации процедуры численного моделирования принят ряд допущений.

1) Поле смещений, возникающее при изоэлектронном замещении отдельного атома, сферически симметрично и на достаточном удалении от него описывается континуальным приближением

$$u(r) = \frac{A}{r^2} \frac{r}{r}, \quad (1)$$

где \mathbf{r} — соответствующий радиус-вектор.

2) Смещения, генерируемые при замещении отдельных атомов, независимы и взаимодействуют линейно.

В программе, реализующей численную модель, рассчитывается относительное смещение атомов $\Delta \mathbf{R}$ для двух фиксированных узлов кристаллической решетки. Если один из них находится в начале координат, а другой в точке \mathbf{R} , то

$$\Delta \mathbf{R} = \sum_n C_n [u(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) - u(-\mathbf{R}_n)] \frac{\mathbf{R}}{R},$$

где C_n равно 0 или 1 в зависимости от сорта атома (А или В), располагающегося в узле \mathbf{R}_n . Суммирование осуществляется по всем узлам \mathbf{R}_n , находящимся в сферической области радиуса r_s , а значения C_n генерируются псевдослучайным образом, так чтобы

$$\left\langle \sum_n C_n \right\rangle = Nx,$$

где N — полное число узлов в рассматриваемой области. Угловые скобки обозначают усреднение по множеству конфигураций замещенных узлов.

Таким образом, численная реализация модели эквивалентна рассмотрению ограниченной области твердого раствора, имеющей форму сферы радиуса r_s , погруженной в неограниченный кристалл исходного бинарного соединения АС. Поэтому рассчитанные величины смещений отличаются от равновесных и должны быть перенормированы с учетом макроскопического напряженного состояния, возникающего из-за различия периодов решетки твердого раствора и исходного бинарного соединения. Примем, что Δr — изменение радиуса области твердого раствора с учетом существующих напряжений, а Δr_0 — изменение радиуса, соответствующее релаксированному ненапряженному состоянию. Тогда из условия равенства нормальных составляющих напряжений на поверхности сферы r_s , полагая, что макроскопическая деформация сферически симметрична, получим

$$\frac{\Delta r_0}{\Delta r} = 3 \frac{C_{12} + 2C_{44} + (n_x^4 + n_y^4 + n_z^4)(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})}{C_{11} + 2C_{12}}, \quad (2)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор, направленный по радиус-вектору. Упругие постоянные для твердого раствора и исходного бинарного соединения предполагаются равными. Равновесную величину смещения ΔR_0 получим, усредняя выражение (2) по направлениям

$$\frac{\Delta R_0}{\Delta R} = \frac{\Delta r_0}{\Delta r} = \gamma \approx 3 \frac{C_{12} + 2C_{44} + 3/5(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})}{C_{11} + 2C_{12}}. \quad (3)$$

Для области, находящейся в непосредственной близости от источника деформации — замещающего атома, континуальное приближение может нарушаться. Для структуры сфалерита атомы первой координационной сферы расположены тетраэдрически и при замещении в силу симметрии смещаются радиально. Для описания такого поведения достаточно ввести один дополнительный параметр, например фактическое смещение атомов первой координационной сферы Δb_1 . В рамках континуального приближения этот параметр является эмпирическим. За пределами первой координационной сферы предполагается справедливой формула (1). Таким образом, принимаем

$$n(r) = \begin{cases} \Delta b_1 & r = b, \\ b^2 \Delta b / r^2, & r > b, \end{cases} \quad (4)$$

где b — длина валентной связи, а параметр Δb имеет смысл смещения атомов первой координационной сферы в континуальном приближении.

В результате моделирования непосредственно определялась радиальная функция распределения (РФР) $g(\Delta R)$. Примеры распределений, полученных для кристаллов со структурой сфалерита, приведены на

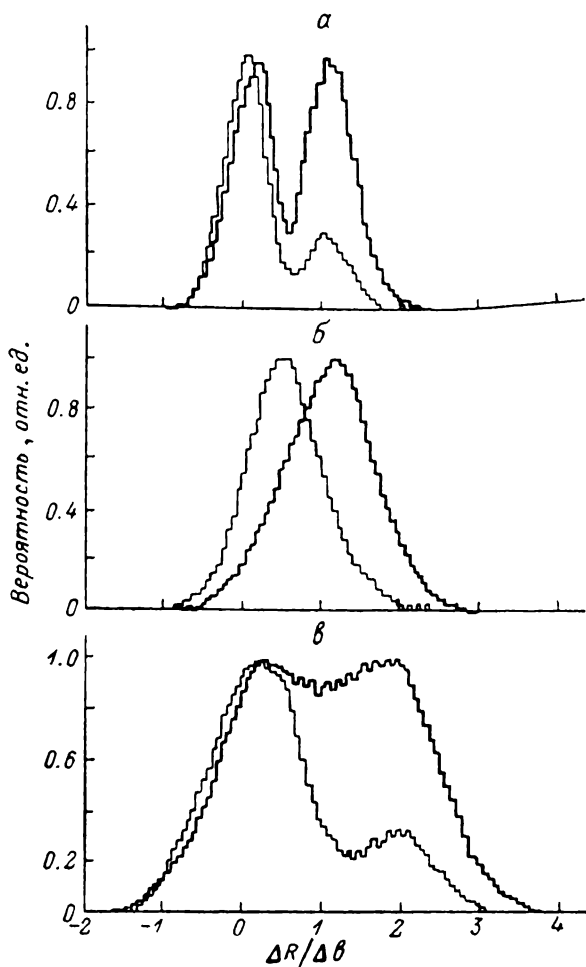


Рис. 1. Радиальные функции распределения для трехкомпонентного твердого раствора со структурой сфалерита.

Толстая линия — $x=0.5$; тонкая линия — $x=0.25$; $\Delta b_1/\Delta b=1.0$: а — первая координационная сфера; б — вторая координационная сфера, смешанная подрешетка; в — вторая координационная сфера, однородная подрешетка.

рис. 1. Одновременно рассчитывались средние значения относительных смещений атомов и центральные моменты распределений $M^{(n)}$ ($n=2, 3, 4$), как функции состава x . Сходимость численной процедуры проверялась по отношению к радиусу области твердого раствора r , и была удовлетворительной уже при $r, \approx a$, где a — период решетки. Для надежности вычисления всегда проводились при $r, \geq 2a$, что соответствует области, содержащей более 300 атомов.

2. Сравнение с экспериментом

К настоящему времени методом ТРСРП исследована достаточно большая группа трехкомпонентных твердых растворов со структурой сфалерита [1, 2, 8-10]. Для сопоставления с результатами расчета выберем

стему $Ga_{1-x}In_xAs$, изученную наиболее подробно [2]. Оценка с помощью (3) дает среднее для GaAs и InAs значение $\gamma \approx 1.8$. Рассчитанные средние смещения атомов первой координационной сферы для различных составов вместе с экспериментальными точками приведены на рис. 2. Величина параметра Δb определялась в соответствии с фактическим различием периодов решетки GaAs и InAs [7]

$$\Delta a = \pi \gamma \Delta b. \quad (5)$$

На рисунке расчетные зависимости аппроксимированы прямыми, что для величины $\Delta R/\Delta b$ дает точность не хуже 0.01.

Как видно на рис. 2, континуальное приближение ($\Delta b_1 = \Delta b$) отражает

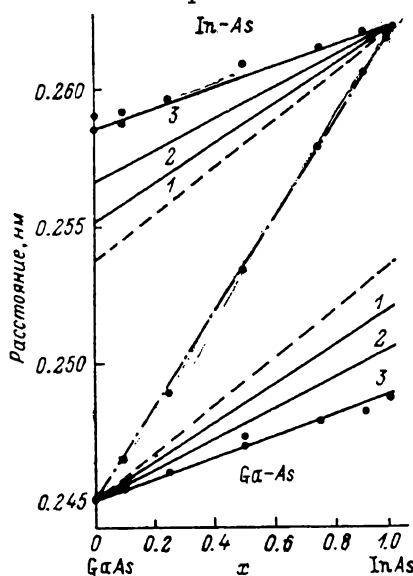


Рис. 2. Зависимость от состава средних смещений узлов первой координационной сферы.

Штриховая линия — континуальное приближение ($\Delta b_1/\Delta b = 1.0$), сплошная линия — с учетом различных значений параметра $\Delta b_1/\Delta b$: 1 — 1.3, 2 — 1.6, 3 — 1.9. Точки — эксперимент для $Ga_{1-x}In_xAs$ [2]. Штрихпунктирная линия — приближение виртуального кристалла.

лишь качественную картину относительных смещений атомов в кристаллической решетке твердого раствора, существенно завышая при этом изменение с составом длин валентных связей Ga—As и In—As по сравнению с наблюдаемым в эксперименте. Хорошее количественное согласие достигается при $\Delta b_1/\Delta b \approx 1.9$, т. е. фактическое смещение атомов первой коор-

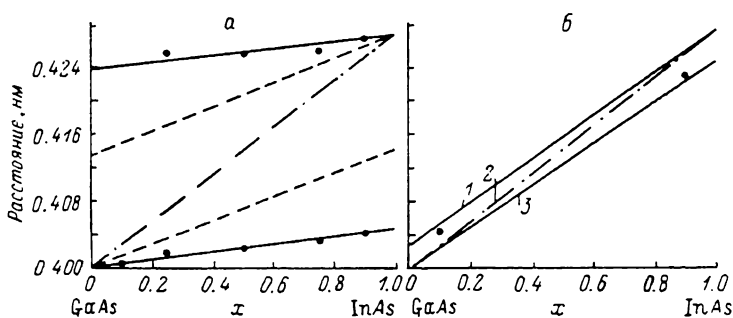


Рис. 3. Зависимость от состава средних смещений узлов второй координационной сферы.

Штриховая линия — $\Delta b_1/\Delta b = 1.0$; сплошная линия — $\Delta b_1/\Delta b = 1.9$: а — однородная подрешетка (As—As); б — смешанная подрешетка: 1 — In—In, 2 — Ga—In, 3 — Ga—Ga. Точки — эксперимент для $Ga_{1-x}In_xAs$ [2]. Штрихпунктирная линия — приближение виртуального кристалла.

динационной сферы почти вдвое больше, чем предсказывает континуальное приближение.

На рис. 3 приведены данные, характеризующие поведение межатомных расстояний для второй координационной сферы. Как эксперимент, так и расчет показывают различие в характере поведения двух подрешеток трехкомпонентного твердого раствора. Однокомпонентная подрешетка, состоящая из атомов одного сорта (As), демонстрирует так называемое бимодальное поведение, когда соответствующая РФР имеет два отчетливо проявляющихся максимума, отвечающие двум типам атомных расстояний. Двухкомпонентная подрешетка, составленная из атомов двух сортов (Ga, In), характеризуется гауссоподобной функцией распределения с одним

максимумом. Для бимодальных распределений отдельно рассчитывались составляющие их компоненты, соответствующие им средние и моменты высших порядков. Для подрешетки (Ga, In) из [2] взяты экспериментальные точки, только для составов $x=0.1$ и $x=0.9$, полученные непосредственно по результатам измерений ТРСРП. Для других составов экспериментальные точки были получены косвенным путем и не представляются надежными. Данные рис. 3 показывают, что коррекция смещений атомов первой координационной сферы изменяет межатомные расстояния только в однокомпонентной подрешетке.

3. Обсуждение результатов

Предложенная в настоящей работе квазиконтинуальная модель позволяет рассчитывать РФР в трехкомпонентных твердых растворах для заданных пар узлов в пределах ближайших координационных сфер. Необходимые для этого эмпирические параметры имеют ясный физический смысл. Как видно из формулы (4), параметр Δb описывает поле деформаций на больших расстояниях от замещающего атома, непосредственно связан с изменением периода решетки и численно равен смещению атомов первой координационной сферы в континуальном приближении. Параметр Δb_1 в соответствии с определением (4) равен фактическому смещению атомов первой координационной сферы и может быть взят из эксперимента или рассчитан методом, аналогичным [4].

Ширина распределений в зависимости от состава хорошо описывается соотношением

$$M^{(2)} = \sigma^2(x) = 4\sigma_m^2 x(1-x). \quad (6)$$

Значения коэффициентов σ_m , полученные для различных случаев, приведены в таблице.

Дисперсии радиальных функций распределения

$\Delta b_1/\Delta b$	Первая координационная сфера	Вторая координационная сфера	
		Смешанная подрешетка	Однородная подрешетка
1.0	0.276	0.560	0.617
1.3	0.296	0.560	0.757
1.6	0.337	0.560	0.908
1.9	0.394	0.560	1.067

Примечание. В таблице приведена относительная величина дисперсии $\sigma_m/\Delta b$. В случае двухмодовых распределений значения дисперсии определены для одной составляющей.

Интересно провести сравнение с моделями [3, 5], учитывающими дискретную природу кристалла. Эти модели используют приближение валентного силового поля и не содержат явно эмпирических параметров. Однако более внимательное рассмотрение показывает, что они содержат ряд нетривиальных допущений. Так, в [3] предполагается выполнение закона Вегарда и в качестве основополагающего пункта принимается, что атомы двухкомпонентной подрешетки расположены в узлах правильной ГЦК решетке. Если первое допущение можно считать оправданным, то предположение об отсутствии структурных искажений двухкомпонентной подрешетки обосновано недостаточно. Несмотря на одномодовый характер соответствующего распределения, его ширина, по данным эксперимента [2], лежит в диапазоне 0.04—0.08 Å, что совпадает с нашей теоретической оценкой для дисперсии ($\sigma_m \approx 0.78$ Å при $x=0.5$). Это составляет более половины смещения атомов первой координационной сферы, которое при изоэлектронном замещении In → Ga равно $\Delta b_1=0.137$ Å. Модель [5] представляется в целом недостаточно корректной. Так, здесь пренебрега-

ется силами изгиба валентных связей, хотя, как показано в [3], именно эти силы определяют степень изменения длин связей с составом твердого раствора (см. формулы (10) и (11) в [3]).

Достаточно строгое описание атомных смещений при изоэлектронном замещении в изолированном узле дано в приближении валентного силового поля в работе [4]. При таком подходе, однако, параметры, характеризующие твердый раствор при произвольных составах, могут быть оценены лишь косвенно. Результаты [4] не объясняют, например, независимость величины смещений атомов первой координационной сферы от состава, наблюдающуюся экспериментально в различных системах [1, 2, 8-10].

Особо отметим, что ни одна из моделей [3-5] не рассматривает факторов, определяющих форму РФР, и, в частности, ширину распределений, полностью игнорируя, таким образом, статистическую природу структурных искажений кристаллической решетки твердых растворов. В то же время разброс длин валентных связей, выражающийся дисперсией РФР первой координационной сферы, определяет целый ряд важных параметров твердого раствора, таких как избыточная энтальпия смешения [11] или зависимость характеристик зонной структуры от состава [12].

Л и т е р а т у р а

- [1] *Mikkelsen J. C., Jr., Boyce J. B.* Phys. Rev. Lett., 1982, vol. 49, N 19, p. 1412—1415.
- [2] *Mikkelsen J. C., Jr., Boyce J. B.* Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, N 12, p. 7130—7140.
- [3] *Fukui T.* Jap. J. Appl. Phys., 1984, vol. 23, N 4, p. 208—210.
- [4] *Martins J. L., Zunger A.* Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 19, p. 6217—6220.
- [5] *Shih C. K., Spicer W. E., Harrison W. A., Sher A.* Phys. Rev. B, 1985, vol. 31, N 2, p. 1139—1140.
- [6] *Srivastava G. P., Martins J. L., Zunger A.* Phys. Rev. B, 1985, vol. 31, N 4, p. 2561—2564.
- [7] *Kopylov A. A.* J. Phys. C., 1986, vol. 19, N 1, p. 93—97.
- [8] *Balzarotti A., Czyzyk M., Kisiel A., Motta N., Podgorny M., Zimnal-Starnawska M.* Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 4, p. 2295—2298.
- [9] *Motta N., Balzarotti A., Letardi P., Kisiel A., Czyzyk M. T., Zimnal-Starnawska M., Podgorny M.* Sol. St. Commun., 1985, vol. 53, N 6, p. 509—512.
- [10] *Mikkelsen J. C., Jr., Boyce J. B.* Proc. 17th Int. Conf. Phys. Semicond., N. York: Springer—Verlag, 1985.
- [11] *Копылов А. А., Кузнецов В. В., Парфенова И. И., Сорокин В. С.* Тезисы всеес. конф. по квантовой химии твердого тела. Лиелупе, 1985.
- [12] *Hess K. C., Lempert R. J., Ehrenreich H.* Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 52, N 1, p. 77—80.

Ленинградский электротехнический институт
им. В. И. Ульянова (Ленина)
Ленинград

Поступило в Редакцию
26 января 1987 г.
В окончательной редакции
3 августа 1987 г.