

УДК 621.315.592

Спинодальный распад твердых растворов ZnO–BeO

© О.С. Емельянова, С.С. Стрельченко[¶], М.П. УсачеваМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (Калужский филиал),
248000 Калуга, Россия

(Получена 17 марта 2008 г. Принята к печати 21 апреля 2008 г.)

В приближении строго регулярных растворов рассчитана концентрационная область спинодального распада твердых растворов ZnO–BeO без учета и с учетом напряжений кристаллической решетки. Полученные данные сопоставлены с имеющимися экспериментальными результатами.

PACS: 61.66.Dk, 64.75.-g, 81.05.Dz, 64.70.kg

1. Введение

В последние годы исследованиями фирмы „МОХtronic“ достигнуты принципиально важные результаты по получению эпитаксиальных структур на основе оксида цинка (ZnO) [1].

Было показано, что *p*-тип проводимости в ZnO может быть эффективно реализован при легировании мышьяком, а использование твердых растворов ZnO–BeO создает уникальные возможности для быстрого прогресса в улучшении параметров светодиодов на основе гетероструктур в широком спектральном диапазоне, вплоть до глубокого ультрафиолета (< 200 нм).

Твердые растворы ZnO–BeO, как предполагается, могут иметь существенные технологические преимущества перед уже исследованными системами Zn(Mg,Cd)O, так как оба компонента (ZnO, BeO) имеют одинаковую кристаллическую (гексагональную) структуру. Потенциальные преимущества твердые растворы ZnO–BeO имеют и по отношению к системам на основе нитридных соединений A^{III}B^V. Это связано с возможностью использования „собственных“ малодефектных подложек из монокристаллов оксида цинка с меньшей энергии активации акцепторного уровня (119 мэВ в ZnO:As против 215 мэВ в GaN:Mg) и более резкой зависимостью ширины запрещенной зоны от состава [2].

Однако, как и во многих системах твердых растворов полупроводников, в системе ZnO–BeO может наблюдаться распад, т.е. фазовое превращение, приводящее к формированию фаз разного состава, что препятствует в конечном счете получению твердых растворов определенного состава [3–7].

Согласно общей теории термодинамической устойчивости [8], область составов квазибинарных (тройных) твердых растворов, неустойчивых даже к бесконечно малым флуктуациям состава, определяется критерием

$$\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial x^2} \leq 0, \quad (1)$$

где ΔG^m — функция свободной энергии смешения Гиббса, x — состав твердого раствора по одному из компонентов.

[¶] E-mail: stas40@kaluga.ru

Эта область составов носит название области спинодального распада.

Известно также, что внешние напряжения (например, за счет разницы параметров решетки эпитаксиального слоя и подложки) могут приводить к существенному сужению области спинодального распада [9–11].

Имеющиеся к настоящему времени немногочисленные экспериментальные данные не позволяют с уверенностью говорить о существовании или отсутствии спинодального распада в системе твердых растворов ZnO–BeO [1,2,7].

С целью получения обоснованных данных о термодинамической устойчивости твердых растворов ZnO–BeO в данной работе изучена область спинодального распада в этой системе без учета и с учетом энергии упругих напряжений кристаллической решетки.

2. Метод вычислений

Для термодинамического описания твердых растворов вида A_xB_{1-x}X (Be_xZn_{1-x}O) функция свободной энергии смешения Гиббса в расчете на моль определяется общим соотношением

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T \Delta S^m, \quad (2)$$

где ΔH^m — энтальпия смешения, ΔS^m — энтропия смешения, T — абсолютная температура.

Конкретный развернутый вид выражений для ΔH^m и ΔS^m зависит от выбранной модели раствора. Огромный экспериментальный материал по термодинамическим моделям растворов соединений A^{III}B^V, A^{II}B^{VI}, A^{IV}B^{IV} подтверждает возможность выбора в качестве первого приближения модели строго регулярных растворов [8,10–12].

В соответствии с этой моделью

$$\Delta H^m = \Omega x(1-x), \quad (3)$$

$$\Delta S^m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (4)$$

где Ω — параметр взаимодействия (энергия взаимообмена), R — универсальная газовая постоянная.

Параметры ZnO и BeO, используемые для расчетов

	Параметры решетки, Å			Упругие константы C_{ij} , ГПа				
	a	c	литература	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	литература
ZnO	3.249	5.206	[2]	195.4	111.2	92.5	199.8	[18]
BeO	2.718	4.409	[2]	466.2	141.5	109.2	494.2	[18]

В приближении строго регулярных растворов параметр взаимодействия Ω не зависит ни от температуры, ни от состава твердого раствора. Таким образом, без учета энергии упругих напряжений задача нахождения области спиноподального распада сводится к установлению значения параметра взаимодействия Ω .

Свободная энергии Гиббса упругих напряжений в расчете на моль учитывается аддитивным соотношением

$$\Delta G^{\text{tot}} = \Delta G^m + \Delta G^{\text{strain}}, \quad (5)$$

где ΔG^{strain} — свободная энергия Гиббса упругих напряжений в расчете на моль.

Для вычисления ΔG^{strain} также необходимо выбрать модель, учитывающую вид упругих напряжений, которые в свою очередь зависят от направления роста, толщины подложки, параметров решетки и слоя и т.п.

Согласно литературным данным [7], эпитаксиальные слои твердых растворов $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, как правило, выращиваются на подложках, ориентация поверхности которых соответствует направлению гексагональной оси. Для этого случая удельная энергия упругих напряжений может быть записана в виде соотношения [13,14]

$$\Delta G^{\text{strain}} = \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) V_m \left(\frac{a - a_s}{a} \right)^2, \quad (6)$$

где C_{ij} — упругие константы твердого раствора, V_m — молярный объем, N_A — число Авогадро, a и a_s — параметры решетки эпитаксиального слоя и подложки соответственно.

Элементарная ячейка гексагональной решетки содержит 2 молекулы, поэтому молярный объем V_m будет равен

$$V_m = \frac{1}{2} V_c N_A, \quad (7)$$

где V_c — объем элементарной ячейки определяется соотношением

$$V_c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c, \quad (8)$$

где a и c — параметры гексагональной ячейки.

Используя соотношения (6)–(8), мы окончательно получим

$$\Delta G^{\text{strain}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 c N_A \left(C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \left(\frac{a - a_s}{a} \right)^2. \quad (9)$$

В полученном выражении все величины C_{ij} , a , c являются функциями состава твердого раствора. В работе [13] было показано, что постоянные решетки твердого раствора $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ могут быть определены по закону Вегарда. Хотя достаточно веских обоснований его применимости к определению упругих постоянных нет, мы использовали такое приближение из-за отсутствия каких-либо других возможностей.

3. Результаты и их обсуждение

Конечные результаты расчета концентрационной области спиноподального распада существенным образом зависят от численных значений параметров твердого раствора и подложки, а также от величины энергии взаимообмена. К сожалению, для изучаемой системы данные такого рода весьма ограничены (особенно это относится к оксиду бериллия). Из имеющихся литературных данных [2,15–18] нами для использования были выбраны значения, представленные в таблице. Следует отметить, что значение упругих постоянных для BeO оценено только теоретически.

Выбор величины параметра взаимодействия осуществлялся нами из данных, полученных по так называемой DLP-модели [8,12] и по модифицированной модели поля валентных сил (VFF-модель) [19,20].

Согласно DLP-модели, параметр взаимодействия может быть определен из соотношения

$$\Omega = 4k \left[- \left(\frac{a_{\text{ZnO}} + a_{\text{BeO}}}{2} \right)^{-2.5} + \frac{1}{2} (a_{\text{ZnO}}^{-2.5} + a_{\text{BeO}}^{-2.5}) \right], \quad (10)$$

где k — параметр модели. Для „классических“ соединений группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, кристаллизующихся в кубической решетке (сфалерит) и имеющих относительно небольшую разность параметров решеток, значение k обычно принимается равным $1.15 \cdot 10^7$ кал/(моль $\cdot \text{Å}^{2.5}$) [8]. Однако в последние годы при исследовании фазовых равновесий в „гексагональных“ нитридных системах соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ было показано, что численное значение k для них должно быть равно $7.0 \cdot 10^6$ кал/(моль $\cdot \text{Å}^{2.5}$) [21,22]. Значения параметра взаимодействия, полученные при таких значениях k , оказались равными для нашей системы $\Omega = 4.3 \cdot 10^4$ кал/моль и $\Omega = 2.6 \cdot 10^4$ кал/моль соответственно.

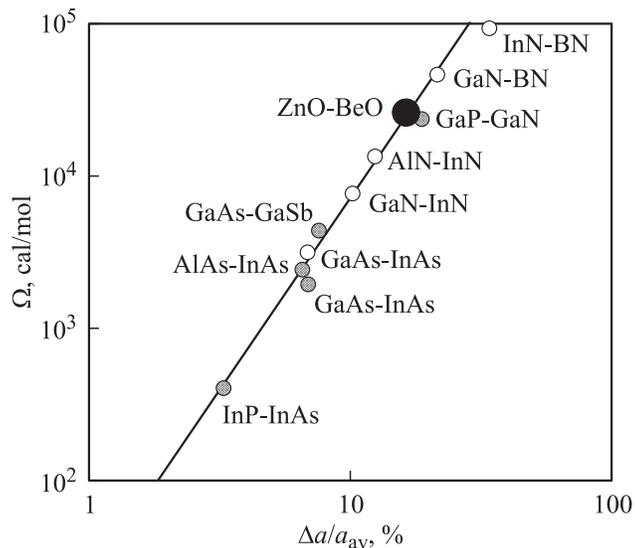


Рис. 1. Зависимость величины параметра взаимодействия от относительной разницы параметров решетки компонентов твердого раствора.

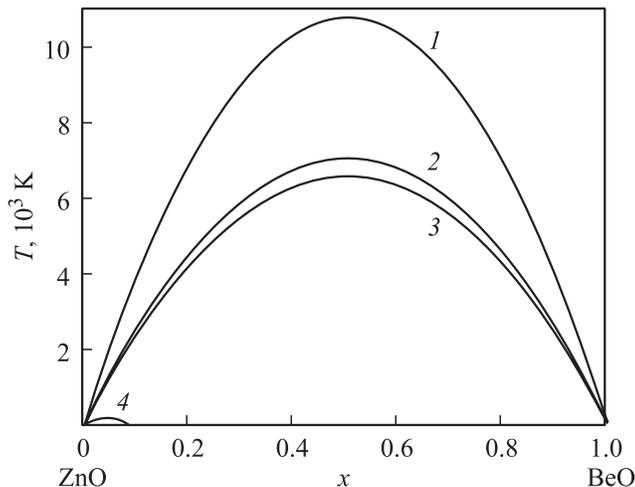


Рис. 2. Концентрационные области спинодального распада твердых растворов ZnO–BeO без учета упругих напряжений при $\Omega_1, 10^4$ кал/моль: 1 — 4.3, 2 — 2.8, 3 — 2.6; 4 — с учетом упругих напряжений при выращивании на подложке ZnO.

Возможность и особенности применения VFF-модели для твердых растворов с большим рассогласованием в параметрах решеток детально рассмотрены в работе [23]. Для определения численного значения параметра взаимодействия нашей системы по VFF-модели мы воспользовались конечными данными работ [19,20], в которых показано, что расчетные данные по VFF-модели и экспериментальные данные по параметрам взаимодействия большого числа тройных сплавов хорошо ложатся на прямую, как это показано на рис. 1. На оси ординат этого рисунка отложены значения Ω , а на оси абсцисс — величина $\Delta a/a_{av}$, выраженная в процентах, где Δa — разница параметров решетки компонентов

раствора и a_{av} — среднее значение параметров решетки компонентов. Уравнение прямой, наилучшим образом описывающее всю совокупность данных, может быть записано в виде

$$\Omega[\text{кал/моль}] = 1.74 \cdot 10^6 \left(\frac{\Delta a}{a_{av}} \right)^{2.45}. \quad (11)$$

Для системы ZnO–BeO это соотношение приводит к величине параметра взаимодействия, равной $2.8 \cdot 10^4$ кал/моль.

Используя полученные численные значения параметров, мы рассчитали, пользуясь соотношениями (2) и (5), концентрационную область спинодального распада без учета упругих напряжений. Для трех значений параметра взаимодействия полученные результаты представлены на рис. 2 кривыми 1, 2, 3. Как следует из этих данных, в условиях отсутствия упругих напряжений твердые растворы ZnO–BeO должны при приемлемых температурах (~ 1000 К) распадаться практически во всем диапазоне составов. Однако известные, хотя и весьма ограниченные экспериментальные данные показывают, что при температурах роста в диапазоне 1173–1473 К составы гомогенных твердых растворов ZnO–BeO содержат, как минимум, до 19 мол% BeO [3]. В другом сообщении указывалось на возможность получения твердых растворов во всем диапазоне составов [7]. Следует отметить, что в первом случае эпитаксиальные слои $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ выращивались на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом так называемой гибридной лучевой эпитаксии (HBD), который по своей сути является существенно неравновесным. Поэтому полученные результаты могут трактоваться и как кинетические эффекты роста, и как влияние напряжений из-за различий параметров решеток слоя и подложки.

Используя соотношения (5) и (9), мы вычислили концентрационную область спинодального распада для условий выращивания твердых растворов ZnO–BeO на подложке ZnO. Полученный результат представлен на рис. 2 кривой 4.

Как видно из приведенных данных, при выращивании эпитаксиальных структур $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на подложках ZnO область спинодального распада практически исчезает.

Полученные результаты, с одной стороны, не являются необычными, так как аналогичные эффекты имеют место и в других полупроводниковых системах [10,13,19,20], а с другой — являются очень важными, так как показывают, что не существует термодинамических ограничений для выращивания перспективных типов гетероструктур $\text{ZnO}/\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ наиболее развитым и гибким методом эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD).

4. Заключение

Впервые рассчитаны концентрационные области спинодального распада перспективных для оптоэлектроники твердых растворов ZnO–BeO без учета и с учетом

упругих напряжений. Показано, что в условиях отсутствия источников внешних напряжений указанная система является термодинамически нестабильной. Упругие напряжения приводят к существенному сужению или полному исчезновению области спинодального распада, что создает условия для выращивания гетероструктур $\text{ZnO}/\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ равновесными методами эпитаксии.

Список литературы

- [1] H. White, Y.R. Ryu. *Compound Semiconductor*, **12** (8), 16 (2006).
- [2] S.F. Ding, G.H. Fan, S.T. Li, K. Chen, B. Xiao. *Physica B*, **394**, 127 (2007).
- [3] Y.R. Ryu, T.S. Lee, J.A. Lubguban, H.W. White, J.H. Leem, M.S. Han, Y.S. Park, C.J. Youn, W.J. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 052 103 (2006).
- [4] Y.R. Ryu, T.S. Lee, J.A. Lubguban, H.W. White, B.J. Kim, Y.S. Park, C.J. Youn. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241 108 (2006).
- [5] T.S. Jeong, M.S. Han, J.H. Kim, S.J. Bae, C.J. Youn. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 370 (2007).
- [6] W.J. Kim, J.H. Leem, M.S. Han, Y.S. Park, Y.R. Ryu, T.S. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 096 104 (2006).
- [7] M.S. Han, J.H. Kim, T.S. Jeong, J.M. Park, C.J. Youn, J.H. Leem, Y.R. Ryu. *J. Cryst. Growth*, **303**, 506 (2007).
- [8] G.B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. (San Diego–London–Boston, Academic Press, 1999) p. 27.
- [9] В.В. Кузнецов, П.П. Москвин, В.С. Сорокин. *Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов* (М., Металлургия, 1991) гл. 1, с. 15.
- [10] D. Schlenker, T. Miyamoto, Z. Chen, M. Kawaguchi, T. Kondo, E. Gouardes, J. Gemmer, C. Gemmer, F. Koyama, K. Iga. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5751 (2000).
- [11] C. Lin, A.Z. Li. *J. Cryst. Growth*, **203**, 511 (1999).
- [12] H. Miki, K. Segawa, M. Otsubo, K. Shirahata, K. Fujibayashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 2079 (1978).
- [13] S.Yu. Karpov. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 16 (1998).
- [14] D.J. Bottomley, P. Fons. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 1616 (1995).
- [15] Р.П. Эллиот. *Структуры двойных сплавов* (М., Металлургия, 1970).
- [16] И.И. Новиков, И.Л. Рогельберг. *Структуры двойных сплавов* (М., Металлургия, 1973) с. 636.
- [17] В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. *Химические и физические свойства простых оксидов металлов* (М., Наука, 1983) с. 8.
- [18] И.Р. Шейн, В.С. Кийко, Ю.Н. Макурин, М.А. Горбунова, А.Л. Ивановский. *ФТП*, **49** (6), 1015 (2007).
- [19] T. Takayama, M. Yuri, K. Iton, T. Baba, J.S. Harris, Jr. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5057 (2000).
- [20] T. Takayama, M. Yuri, K. Iton, T. Baba, J.S. Harris, Jr. *J. Cryst. Growth*, **222**, 29 (2001).
- [21] T. Kimura, T. Matsuoka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (46), 574 (2007).
- [22] T. Matsuoka. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 54 (1998).
- [23] S.Yu. Karpov, N.I. Podolskaya, I.A. Zhmakin. *Phys. Rev. B*, **70**, 235 203 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

Spinodal decomposition ZnO–BeO solid solution

O.S. Emeljanova, S.S. Strelchenko, M.P. Usacheva

Bauman Moscow State Technical University
(Kaluga branch),
248000 Kaluga, Russia

Abstract The range of spinodal decomposition ZnO–BeO solid solution represented in the strictly regular approximation have been calculated with and without account strain energies. Calculated ranges of spinodal decomposition are compared with experimental results.