

УДК 004.032.84

**В.И. Осинский<sup>1</sup>**, д.-р. техн. наук, **И.В. Масол<sup>3</sup>**, **Н.Н. Ляхова<sup>1</sup>**, **А.В. Осинский<sup>4</sup>**, **А.В. Дягилев<sup>2</sup>**,  
**М.С. Оначенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Государственное предприятие «НИИ Микроприборов» НАН Украины,  
ул. Северо-Сырецкая, 3, Киев, 04136, Украина.

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»,  
ул. Политехническая, 16, корпус 12, Киев, 03056.

<sup>3</sup>ПАТ «Росток», Киев.

<sup>4</sup>Компания «Agnitron Technology», г. Миннеаполис, США.

## Композиционная поляризация многокомпонентных тринитридов для приборных наноструктур

*Рассмотрены структурные и технологические аспекты поляризации многокомпонентных твердых растворов соединений  $A^3B^5$ , в частности, тринитридов галлия, индия и алюминия. Показано, что при замещении в решетках бинарных соединений множества атомов различных размеров, ионных и электронных наноструктур образуются локальные электрические поля, квантово- и оптически размерные потенциальные ямы и барьеры, которые могут объединяться в кластеры с преимущественными направлениями векторов электрического поля. С позиций новых сред накопления энергии проводится сравнительный анализ поляризации в многокомпонентных твердых растворах полупроводников и сегнетоэлектриков. Впервые многокомпонентные твердые растворы полупроводников  $A^3B^5$  рассматриваются как неупорядоченные системы атомов в отличие от упорядоченного кристаллического распределения с трансляционной инвариантностью и симметрией. Предложены гетерогенные структуры четырехкомпонентных твердых растворов  $AlInNSb$  и  $BInNSb$ , как перспективные для излучающих систем с преобразованием и накоплением энергии. Библиография: 20, рис. 5.*

**Ключевые слова:** поляризация; кластеры; трансляционная инвариантность; симметрия; накопление энергии.

### Введение

Широкое применение многокомпонентных твердых растворов соединений  $A^3B^5$  в светодиодной, гетеролазерной и транзисторной технике обусловлено возможностью управлять их электрическими, оптическими и информацион-

ными характеристиками в широких диапазонах благодаря их практически полной растворимости при заданных условиях эпитаксии. Среди материалов  $A^3B^5$  особое место занимают тринитриды и их многокомпонентные твердые растворы  $BAIGalnNPAsSb$ , управление композиционными свойствами которых дает большую свободу [1] конструирования микро- и наноструктур с высокими, часто уникальными, параметрами. Изменение основного композиционного состава в процессах эпитаксии многослойных наноструктур позволяет управлять шириной запрещенной зоны, параметрами кристаллических решеток, плотностью дефектов, концентрацией основных и неосновных носителей заряда и их диффузионными и дрейфовыми характеристиками, а также оптическими показателями преломления, вероятностями излучательной и безизлучательной рекомбинации и генерации носителей тока и другими параметрами, которые определяют свойства приборов [2]. Среди химических соединений  $A^3B^5$  только тринитриды (3N) обладают поляризацией обусловленной их гексагональной кристаллической структурой вюрцита, в которой имеются дипольные моменты с направлением вектора электрического поля параллельно направлению [0001] [3]. При сплавлении твердых растворов, особенно многокомпонентных, образуются кристаллические решетки с множеством атомов различных размеров, ионных и электронных структур. Их однородное и особенно гетерогенное распределение по кристаллической решётке создает локальные электрические поля, потенциальные ямы и барьеры, в том числе квантово и оптически размерные, которые могут объединяться в кластеры с преимущественными направлениями векторов электрического поля [4].

В химии алмазоподобных полупроводников [3] основные параметры поляризации связаны с шириной запрещенных зон  $E_g$ , энергией атомизации и удельной поверхностной энергией полупроводниковых соединений и их твердых растворов.

$$E_g = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n [C - M - P] \sum_{hkl}, \quad (1)$$

$$E_g = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^n [C + P - m] \Omega$$

где  $\frac{V_B}{V_A}$  представляет отношение эффективных зарядов входящих в соединение атомов;  $M$ ,  $m$  – функции суммарного атомного номера;  $P$  – функции разности электроотрицательностей;  $\Omega$  – энергия атомизации в основное состояние соединения  $AB$ ;  $\sum_{hkl}$  – удельная поверхностная энергия;  $C$  – постоянные величины.

Принято, что соотношения членов  $C$ ,  $M$  и  $P$  и их знаки отражают влияние ковалентной, ионной и металлической составляющих химической связи. Для полупроводников  $A^4$ ,  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  все величины формул (1) являются одними и теми же значениями, включая показатель степени  $n$ . Для бинарных соединений экспериментальные значения  $E_g$  хорошо совпадают с расчетным для прямых переходов, что не выполняется для непрямых переходов. В бинарных соединениях со структурой сфалерита степень отклонения от закона Вегарда определяет вклад ионной составляющей в  $E_g$ . Таким же образом можно определить степень ионности многокомпонентных твердых растворов по отклонению от закона Вегарда. Для катионного замещения элементов в твердых растворах в [3] показано, что происходит деформация электронной структуры в направлении атомов  $B^5$ . При этом возрастает поляризация с увеличением разности отрицательных электрических зарядов, образующихся в межатомном пространстве  $B^5$  и  $A^3$  и с увеличением атомных весов [1]. В [5] мерой поляризации выбирается отношение радиусов катиона и аниона в сочетании с разностью электроотрицательности ( $\Delta\chi$ ).

Особый интерес для увеличения поляризации представляют твердые растворы с одновременным катионным и анионным замещением, классическим представителем которых яв-

ляется система  $GaInAsP$  [2] на которой более 30 лет тому назад авторами впервые созданы p-n переходы и получены светодиоды и лазеры в видимой области по закону Вегарда в системе  $InP-GaAs$  линейная зависимость  $E_g$  от состава

соответствует излучению в ближней инфракрасной области спектра. Рентгеновские исследования [9, 13] полученных методом зонной перекристаллизации Бриджмена кристаллы в системе  $GaInAsP$  показывали высокую степень гомогенизации сплавов в микромасштабе. Термодинамические режимы выращивания четверных твердых растворов для приборных структур и характер излучения свидетельствовали о наличии нанобластей квантовых точек и ям в кристаллах средних составов с большой концентрацией атомов  $In$  и  $P$ . Степень отклонения от закона Вегарда составляла 27 %, что соответствовало поляризации несмотря на ковалентный характер матрицы твердого раствора  $GaInAsP$ . Особо нужно обратить внимание на сдвиг максимума энергий  $h\nu$  излучательной рекомбинации в сторону больших концентраций атомов  $In$  и  $P$ , бинарное соединение которых  $InP$  является наиболее ионным в этом четверном твердом растворе. Оценки степени ионности дают величину  $\sim 30$  %.

Приведенный экспериментальный факт подтверждает правильность рассуждений о повышенной степени композиционной поляризации многокомпонентных твердых растворов из  $A3$  и  $B5$  атомов, далеко отстоящих друг от друга в периодической системе элементов, таких как  $AlSb$ ,  $BSb$ ,  $InN$ ,  $InP$ ,  $AlInNSb$  и имеющих большую разницу ионных радиусов, т.е. размеров [14, 15]. Последний твердый раствор образован замещением в бинарном соединении  $AlN$  катионного элемента  $Al$  на  $In$  и одновременным замещением анионного элемента  $N$  на  $Sb$ , что является аналогом с системой  $GaInAsP$  [16, 17].

### Спонтанная и запрограммированная поляризация в III-V нитридах

III-V нитриды и их сплавы представляют специальный класс материалов, на которых получены высокоэффективные светодиоды ультрафиолетового и видимого спектров благодаря таким замечательным свойствам как большая ширина запрещенной зоны и прямозонная структура. В то же время, среди III-V полупроводников, III-V нитриды являются единственными материалами, в которых присутствует так называемая спонтанная поляризация ( $P_{sp}$ ) [5], которая отсутствует в современных приборах

на кремнии и арсениде галлия. Это свойство важно для увеличения квантовой эффективности светодиодов и гетеролазеров, основанных на множественных квантовых ямах (MQW), а так же в транзисторах с высокой подвижностью электронов (HEMT). Существует три типа материалов, обладающих спонтанной поляризацией  $P_{sp}$ : сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и пироэлектрики. Классическим сегнетоэлектриком является титанат бария  $BaTiO_3$ , который обладает ионной химической связью без перекрытия электронных оболочек (рис. 1). В сегнетоэлектриках  $P_{sp}$  может быть инвертирована достаточно большим электрическим полем. Этот эффект известен как бистабильность и характеризуется петлей гистерезиса (рис. 2), которая применяется в элементах памяти и конденсаторах большой емкости.

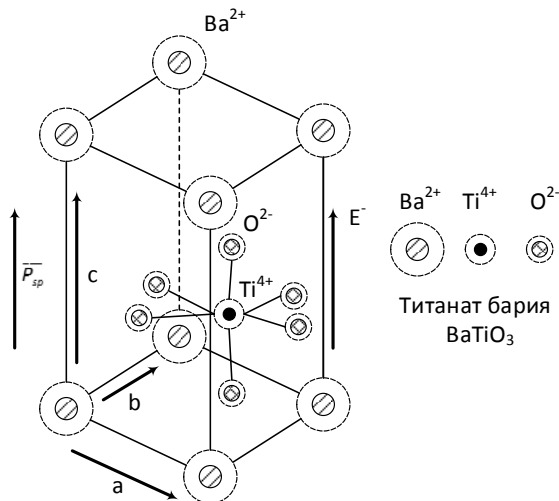


Рис. 1. Спонтанная поляризация в титанате бария

Поляризация бинарных III-нитридов учитывается в приборных структурах светодиодов и лазеров как нежелательное явление, которое снижает вероятность рекомбинации электронов и дырок.

Соединения  $AlN$ ,  $GaN$  и  $InN$  являются гексагональными прототипами  $SiC$  и известных полупроводников, таких как  $ZnO$  и  $BeO$ . В вюрцитных кристаллах пироэлектрические оси параллельны оси  $[0001]$  и  $P_{sp}$  ориентирована в этом направлении.

В пироэлектриках перманентная поляризация является внутренним явлением, связанным с природой химической связи материала [3-5], в котором геометрический центр отрицательных зарядов (электронов) в твердом теле не совпадает с центром положительных зарядов (ядер). Подтверждением этой концепции является рас-

суждение, что в пироэлектриках связи, объединяющие атомы с их первыми соседями, не эквивалентны, т.к. одна из этих связей имеет ионную природу по сравнению с другими. Это приводит к пониманию почему большинство полупроводников не обладают  $P_{sp}$ .

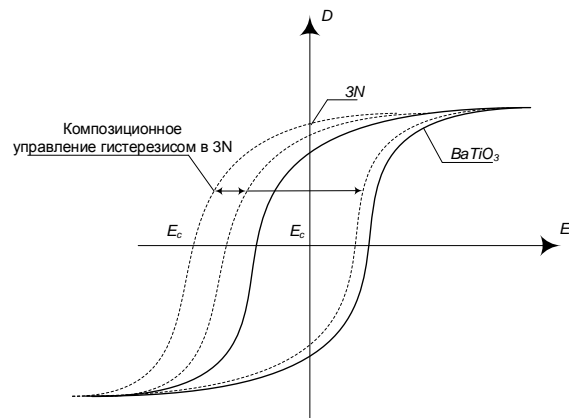


Рис. 2. Петля гистерезиса в титанате бария и тринитридах, определяющая их информационную и энергетическую память

Тетраэдрально координированные полупроводники с кубической структурой имеют четыре эквивалентных связи, обусловленных точной  $sp^3$  гибридизацией. Эквивалентность связей может быть легко подтверждена структурой зон материала, имеющего тройное вырождение вершины валентной зоны. В этом случае центр электронных зарядов совпадает с положением центра ядер. В кристаллах с более низкой симметрией, таких как гексагональная структура полупроводников, вершины валентной зоны имеют единичные или двойные вырождение зоны, что показывает существование асимметрии связей среди четырех. Это является связью, ориентированной в направлении  $[0001]$ , ионность которой отлична от других. Это различие отражается геометрической структурой кристаллов, в которых эта связь является более длинной, чем другие. Здесь центр электронных зарядов будет смещен вдоль направления  $[0001]$ , т.е. в направлениях пироэлектрических осей в гексагональных решетках. Эта интуитивная картина происхождения  $P_{sp}$  показывает, почему элементарные полупроводники ( $Si$ ,  $C$ ,  $Ge$ ) и кубические структуры полупроводников, таких как большинство  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ , не обладают  $P_{sp}$  [10-12].

Эквивалентность среди четырех связей с соседними атомами в кубических полупровод-

никах может быть изменена приложением механических усилий (напряжений) к кристаллической структуре, в частности вдоль [111] направления. В этом случае связь вдоль направления [111] сокращается или удлиняется и правильная симметрия  $sp^3$  гибридизации разрушается: результирующая поляризация называется пьезоэлектрической ( $P_{pz}$ ) потому что она является

следствием механического воздействия. Необходимо приложить механическое воздействие, чтобы разница между пьезоэлектрической и спонтанной поляризацией была обусловлена только эффектом исходной поляризации: механическое воздействие для  $P_{pz}$ , обуславливает

внутреннюю асимметрию связи в отличие от равновесной кристаллической структуры для  $P_{sp}$ . Следовательно, для определения  $P_{sp}$  может быть использована модель кристалла под механическим воздействием, которая позволяет получить пьезоэлектрические коэффициенты, описанные в литературе [14, 15].

В кубических полупроводниках  $P_{sp}$  может возрасти при их сплавлении, например в твердом растворе  $InGaP$ , образованном определенным количеством  $In$  в  $Ga$  катионной подрешетке цинковой обманки кристалла  $GaP$ . Разрушение симметрии связи происходит различием размеров атомов  $Ga$  и  $In$ . Это вызывает нарушение симметрии вдоль четырех связей тетраэдральной структуры. Полученная поляризация является композиционной поляризацией, т.к. она вызвана изменением основного состава компонентов (композиции) по сравнению с бинарным 3N составом, который относится к равновесной структуре (рис. 3). Этот эффект особенно существенный в III-N сплавах (твердых растворах).

В полупроводниках имеющих кубические структуры  $Ge$ ,  $Si$ ,  $GaAs$ ,  $InP$  все химические связи эквивалентны, поэтому они не обладают поляризацией, так как имеется центр симметрии и нет дипольного момента [16-17]. Эквивалентность связей может быть нарушена введением в кристаллическую решетку других атомов, например введением в нитрид галлия атомов  $Al$ ,  $P$ , которые изменяют центры симметрии подрешеток катионов и анионов, что приводит к образованию двух или большего количества центров симметрии, между которыми образуются дипольные моменты.

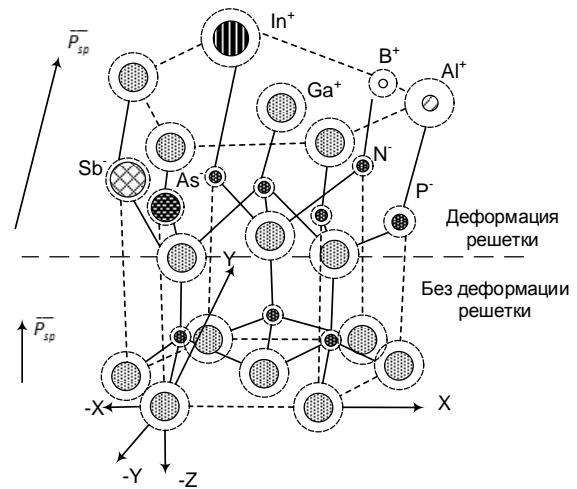


Рис. 3. Деформация кристаллической решетки введением в 3N бинарное соединение  $GaN$  других атомов третьей и пятой групп Периодической системы

В этом случае  $sp^3$  гибридизация нарушается, а в максимуме валентной зоны. Это явление эквивалентно механическому изменению поляризации, известному как пьезоэлектрическое явление, по аналогии с которым такое изменение поляризации является композитоэлектрическим с поляризацией  $P_k$ , поскольку оно обусловлено изменением основного состава (композиции) материала. В многокомпонентной системе твердых растворов III-нитридов возможно множество композитоэлектрических составов с максимальными значениями  $P_k$ , большим  $P_{sp}$  классического сегнетоэлектрика титаната бария  $BaTiO_3$ . Композитоэлектрический эффект для сплавов  $AlGaInN$  достигнут дающими  $e$  и поляризацию  $P_k$ , введенными в базовую решетку  $GaN$  атомов  $Al$  и  $In$ , (их различием от основных атомов) и электрическим полем  $\vec{E}$ , описывается уравнениями:

$$P = -kN + \quad (2)$$

$$e = -sN + dE,$$

где  $d$ ,  $\alpha$  и  $s$ ,  $k$  – композиционные константы твердого раствора. Заметим, что поляризация произведенная электрическим полем описывается коэффициентом  $d$  как и подобным воздействием, полученному от введенных «новых» атомов  $Al$  и  $In$  твердого раствора.

Приведем данные по титанату бария.

Объем элементарного куба в

$BaTiO_3 - (4 \cdot 10^{-8})^3$  см<sup>3</sup>. Дипольный момент:

$5 \cdot 10^{-18}$  эл.-ст. ед. Вся поляризация обусловлена смещением иона  $Ti^{4+}$  на величину  $5 \cdot 10^{-18} / (4(4,8 \cdot 10^{-10})) = 0,26 \cdot 10^{-8}$  см.

Энергия взаимодействия:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 10^{18} \cdot 8 \cdot 10^4 = 2 \cdot 10^{18} \text{ эрг.}$$

Температура Кюри:  $T_C \cong \frac{2 \cdot 10^{-13}}{1,4 \cdot 10^{16}} \cong 1400^\circ K$

Экспериментальная  $T_C \cong 398^\circ K$ .

Петля гистерезиса ниже  $120^\circ C$ .

В случае ковалентной связи в пространстве между атомными остовами сохраняется конечная электронная плотность, образуя электронные «мостики» между взаимодействующими атомами. В ковалентной связи электронные мостики имеют строго определенные пространственные направления [7], в случае металлической связи электронная плотность равномерно распределена по всем направлениям. Наиболее простой является природа ионной связи которую описывает теория атома Бора, при этом не требуется привлечение квантовой механики.

Первоначально Коссель считал, что при взаимодействии разнородных атомов последние стремятся приобрести конфигурацию внешней электронной оболочки инертных газов, что достигается отдачей и присоединением электронов [3]. Атомы, отдающие свои электроны, превращаются в положительно заряженные ионы, а присоединяющие электроны – в отрицательные ионы. Химическая связь обеспечивается за счет электростатического притяжения образовавшихся ионов.

В случае химических соединений из-за различия природы взаимодействующих атомов не возникает идеальная ковалентная связь. Всегда один из атомов будет обладать большим сродством к электрону, вследствие чего электронная пара будет смещена в его сторону, что и обуславливает полярную связь.

Полярная связь не относится к самостоятельному типу химической связи. Если в идеальной ковалентной связи электронная пара в равной степени принадлежит обоим взаимодействующим атомам, то в случае полярной связи электроны больше пребывают в поле ядра одного из них. Это означает, что полярность связи характеризует степень отступления от ковалентности. Количественно полярная связь

определяется дипольным моментом. Но дипольный момент трудно определить экспериментально. Кроме того, значения дипольного момента, найденные опытным путем, в действительности являются результирующими и не отражают дипольный момент отдельной валентной связи.

Для объяснения большинства физических и химических свойств необходимо знать степень отступления от ковалентной связи. Важнейшие полупроводниковые свойства находятся в прямой зависимости от полярности или ионности того или иного полупроводникового материала. Громадный опытный и теоретический материал химии показывает, что во всякой реально существующей связи между неодинаковыми атомами всегда до некоторой степени совмещаются ковалентный и ионный типы химической связи.

### 3. Химическая связь и поляризация в твердых растворах полупроводников

В реально существующей химической связи между неодинаковыми атомами совмещаются оба типа связи: ковалентная и ионная. Поэтому можно говорить только о степени ионности химических соединений.

Для характеристики химической связи в полупроводниковых соединениях и их сплавах, следует иметь график зависимости, приведенный на рис.4. Начало координат будет означать  $\Delta X=0$  и степень ионности также равную нулю. Следовательно, начало координат характеризует ковалентную связь. Значения  $\Delta X$  отдельных полупроводниковых соединений наносятся на прямую. Тогда степень ионности или степень ковалентности (в обратном направлении) любого соединения на прямой определится по перпендикулярам к оси ординат.

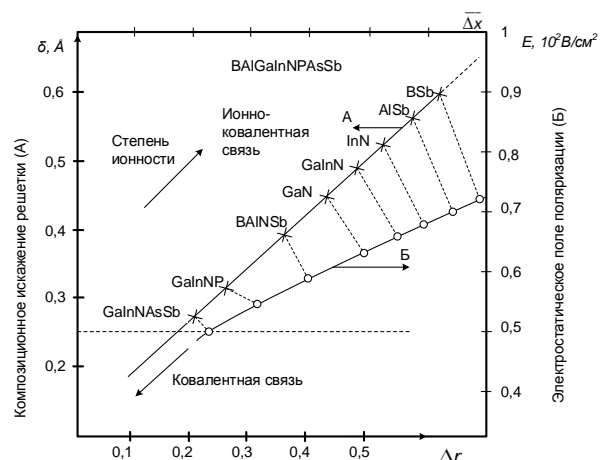


Рис. 4. Зависимость композиционного искажения решетки  $\delta(A)$  и электростатического поля поляризации (Б) от факторов разности ионных радиусов  $\Delta r_k$  и электроотрицательностей  $\Delta \chi$

В решетке ионного кристалла происходит не только притяжение между разноименными ионами, но и отталкивание одноименных ионов. В этих условиях устойчивость подобных кристаллов объясняется тем, что расстояние между разноименными ионами меньше, чем между одноименными, поэтому силы притяжения преобладают над силами отталкивания. По своим электрическим свойствам ионные кристаллы стехиометрического состава относятся к диэлектрикам. В них, по-видимому, электронная проводимость ничтожно мала и преобладает ионная проводимость. Однако ионные кристаллы с нарушенной стехиометрией обладают электронной или дырочной проводимостью в зависимости от механизма нарушения стехиометрии.

Если за исходную брать решетку бинарного соединения или тройного сплава, например GaN или AlInSb решетка многокомпонентного поляризованного композиционного сплава приобретает композиционное искажение. Степень такого искажения будем характеризовать величиной

$$\delta_k = \sum_{k=2,8} \bar{a} - \frac{\bar{C}}{2}, \quad (3)$$

где  $\bar{a}$  и  $\bar{C}$  – параметры решетки соединения.

Из рис. 4 видно, что большинство полупроводниковых соединений располагается ниже горизонтали со степенью ионности 0,5 (пунктирная линия). Следовательно, химическая связь в этих соединениях носит преимущественно ковалентный характер. Выше пунктирной линии расположены окиси металлов и многокомпонентные тринитриды, положительные поляризационные свойства которых раскрываются в полной мере в наноструктурированных приборах.

Однако привлекая представления об электроотрицательности и разностях ионных радиусов атомов для определения характера химической связи, необходимо учитывать следующее:

а) электроотрицательность не является строгой физической величиной, которую можно непосредственно экспериментально определить;

б) численная величина разностей ионных радиусов не постоянна и зависит от природы другого атома, с которым химически связан данный атом;

в) один и тот же атом в данной химической связи иногда одновременно может функционировать и как электроположительный (донор) и как электроотрицательный (акцептор).

В настоящее время отсутствуют прямые исследования свойств полупроводниковых твердых растворов. Все имеющиеся исследования основаны на отклонениях от закона Вегарда [9]. Эти работы вполне удовлетворительны для макроскопических параметров, т.е.  $\bar{a}$  и  $\bar{C}$  параметры решетки структуры вюрцита. Нитриды не являются исключением, более того, микроскопические степени свободы подобные длинам связей и электронным свойствам, подобно запрещенным зонам существенно отличаются от линейности. В этом случае используются интерполяционные модели, основанные на концепции химической связи. В пределах этой модели это подтверждается количественно (т.е. спонтанная поляризация  $P_{sp}$  в  $Al_xGa_{1-x}N$  сплавах) корректно описывается полиномом второго порядка в зависимости состава сплава:

$$P_{sp}(Al_xGa_{1-x}N) = xP_{sp}(AlN) + (1-x)P_{sp}(GaN) + b_{AlGa}N^x(1-x)^{1-x}, \quad (4)$$

где  $b_{AlGa}N$  – так называемый параметр связи, определяемый как

$$b_{AlGa}N = 4P_{sp}(Al_{0,5}Ga_{0,5}N) - 2[P_{sp}(AlN) + P_{sp}(GaN)], \quad (5)$$

Для этой модели достаточно знания относительной величины  $P_{sp}(Al_xGa_{1-x}N)$  для состава  $x=0,5$ , вместе с данными по бинарным соединениям. Поляризационные свойства зависят от степени упорядоченности сплавов. Химически неупорядоченные сплавы, в которых элементы III группы неупорядоченно распределены по катионной стороне являются аperiodическими структурами. Расчет по методике Bernardini [5] для квазиупорядоченных структур (КНУС) дает параметры связи и поляризации  $P_{sp}$  для неупорядоченных и упорядоченных сплавов (табл. 1).

**Таблица 1. Параметры связи для структурных (а, с) и поляризационных свойств (P<sub>sp</sub>) разупорядоченных и упорядоченных сплавов III-V нитридов, вычисленных с использованием функционала GGA [6].**

|                              | $b_{AlGaN}$ |         | $b_{InGaN}$ |         | $b_{AlInN}$ |         | $b_{InGaAsP}$ |         | $b_{AlInNSb}$ |         |
|------------------------------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
|                              | Разупор.    | Упоряд. | Разупор.    | Упоряд. | Разупор.    | Упоряд. | Разупор.      | Упоряд. | Разупор.      | Упоряд. |
| $a$ (Å)                      | -0,002      | +0,007  | -0,003      | +0,002  | -0,031      | +0,083  | -0,003        | +0,01   | -0,05         | +0,095  |
| $c$ (Å)                      | +0,028      | +0,039  | +0,024      | +0,185  | +0,054      | +0,0420 | +0,02         | +0,015  | +0,045        | +0,084  |
| $P_{sp}$ (cm <sup>-2</sup> ) | +0,0191     | +0,0176 | +0,0378     | +0,1934 | +0,0709     | +0,3336 | +0,018        | +0,095  | +0,631        | +0,7312 |

Химическая связь больше для сильно различающихся компонент сплавов (содержащих In для тройных и Al, Sb для четверных сплавов) и действует, чтобы понизить абсолютную величину P<sub>sp</sub>. Видно, что упорядочение сильно увеличивает связь в сплавах InGaN и AlInN, тогда как упорядочение в AlGaN не влияет на параметр связи. Связь является большей для сильно различающихся компонент сплавов (содержащих In, Al, Sb) и действует, чтобы понизить абсолютную величину P<sub>sp</sub>. Видно, что упорядочение тройных сплавов сильно увеличивает связь в InGaN и AlInN сплавах, тогда как упорядочение в AlGaN не влияет на параметр связи. Нелинейная зависимость P<sub>sp</sub> от состава детально обсуждается в работе [6], в которой компьютерные расчеты показывают, что влияние связи из-за непараболичности ничтожно мало. Для катионозамещенных сплавов основное влияние оказывает атомное различие в элементах III группы. Установлено, что введение в GaN алюминия приводит к растяжению и для In – к сжатию решетки из-за разности в параметрах решетки между компонентами сплавов. По аналогии с нелинейностью пьезоэлектричества в тройных сплавах [5] введем показатель отклонения от линейности бинарного соединения  $\gamma$ .

При этом следует обращать внимание на неупорядоченность. Нелинейность хорошо описывается полиномами второго порядка:

$$\begin{aligned}
 P_K^{AlN} &= -1,808\eta_1 + 5,624\eta_1^2, \text{ для } \eta_1 < 0, \\
 P_K^{AlN} &= -1,808\eta_1 - 7,888\eta_1^2, \text{ для } \eta_1 > 0, \\
 P_K^{GaN} &= -0,918\eta_1 + 9,541\eta_1^2, \\
 P_K^{InN} &= -1,373\eta_1 + 7,559\eta_1^2,
 \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\eta_1$  – напряжение твердого раствора от рассматриваемых бинарных соединений.

Для  $Al_xGa_{1-x}N_yP_{1-y}$  напряжение слоя к подложке GaN определяется как:

$$\eta_1(x) = (a^{GaN} - a(x)) / a(x) \quad (7)$$

Расчеты показывают, что для упорядоченных сплавов Al мало влияет на параметр решетки и на P<sub>k</sub> и наоборот, In сильно влияет на P<sub>k</sub>. Для четвертного сплава формула 3 будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
 P_K(Al_xIn_yGa_{1-x-y}N) &= xP_K(AlN) + \\
 &+ yP_K(InN) + (1-x-y)P_K(GaN) + \\
 &+ b_{AlGaN}x(1-x-y) + b_{InGaN}y(1-x-y) + \\
 &+ b_{AlInN}xy + b_{AlInGaN}xy(1-x-y)
 \end{aligned} \quad (8)$$

где три коэффициента связи  $b_{AlGaN}$ ,  $b_{InGaN}$  и  $b_{AlInN}$  берутся для тройных сплавов из [5, 6].

Это уравнение просто превращается в уравнение (4), для ничтожно малых концентраций дополнительных элементов III группы. Остается неизвестным коэффициент  $b_{AlGaN}$  в уравнении (8). Этот коэффициент определяется из уравнения связи:

$$\begin{aligned}
 b_{AlInGaN} &= 27P_K(Al_{1/3}In_{1/3}Ga_{1/3}N) - \\
 &- 9(b_{AlGaN} + b_{InGaN} + b_{AlInN}) + \\
 &+ 3(P_K(AlN) + P_K(InN))
 \end{aligned} \quad (9)$$

Для случая малых концентраций (обычно 10 % для Al и 2 % In) можно пренебречь последним членом в уравнении (8). Это справедливо для очень большой величины  $b_{AlInGaN}$ . Если

учесть неупорядоченность системы, как в случае тройных и четверных сплавов, то бинарные компоненты определяют нелинейность. Таким образом, для  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$  получим:

$$\begin{aligned}
 P_K(Al_xIn_yGa_{1-x-y}N_{,1}) &= xP_K(AlN_{,1}) + \\
 &+ yP_K(InN_{,1}) + (1-x-y)P_K(GaN_{,1})
 \end{aligned} \quad (10)$$

где напряжение  $\eta_1$  определяется из параметров решетки бинарных соединений.

Приведенные рассуждения относятся к макроскопическим электрическим полям, создаваемым поляризацией. Экспериментальные работы и аналитические расчеты [5] показывают, что

эпитаксиальный рост высокосовременных многокомпозиционных структур обеспечивается вдоль определённых кристаллографических направлений, которые реализуются соответствующим выбором подложек или наноструктурированием ростовой поверхности [7, 9].

#### 4. Функции радиального 3D распределения в беспорядке многокомпонентных атомов твердых растворов полупроводников АЗВ5

Упорядоченные кристаллические структуры характеризуются трансляционной инвариантностью и симметрией, как в ближнем, так и в дальнем порядке. В неупорядоченных системах с большим количеством различных атомов функции радиального распределения атомов (рис.5) представляют собой плотности вероятности их расположения (ФРПА) [18].

Вероятности найти атом в объеме  $d\bar{r}_1$  вблизи точки  $\bar{r}_1$ , второй атом в объеме  $d\bar{r}_2$  вблизи точки  $\bar{r}_2$  и т.д. определяются соотношением:

$$dP(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = n(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N \quad (11)$$

Величина  $n(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N$  определяет вероятность найти именно такое расположение N атомов данной плотности из всех других возможных способов их размещения в пространстве:

$$\rho_0 = \frac{1}{V} \int n(\bar{r}) d\bar{r} = \frac{N}{V} \quad (12)$$

Независимо от расположения точки  $\bar{r}_1$  в объеме при наличии большего числа различных атомов, чем 3, интересных для практики систем четырехкомпонентных растворов InGaAsP или AlInNSb необходимо ввести четверную функцию распределения  $g(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \bar{r}_4)$ . В этом случае ориентальные три вектора  $\bar{R}_{12}, \bar{R}_{13}, \bar{R}_{14}$  должны удовлетворять условиям, налагаемым на длины векторов решетки и углы между ними. Кристаллический порядок для этого случая описывается функцией  $g(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ . Функция  $g(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \bar{r}_4)$  удовлетворяет принципу суперпозиции высшего порядка:

$$g(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \bar{r}_4) = \frac{g(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3)g(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_4)g(\bar{r}_1, \bar{r}_3, \bar{r}_4)g(\bar{r}_2, \bar{r}_3, \bar{r}_4)}{g(\bar{r}_1, \bar{r}_2)g(\bar{r}_1, \bar{r}_3)g(\bar{r}_1, \bar{r}_4)g(\bar{r}_2, \bar{r}_3)g(\bar{r}_3, \bar{r}_4)}, \quad (13)$$

которая основывается на вероятности подхода и существенно упрощается в квантовых вычислениях [19]. Расчет структурных параметров неупорядоченных систем характеризуется сфе-

рически симметричной функцией атомной плотности кластеров. Для тетраэдрической решетки многокомпонентного сплава на каждый структурный элемент приходится четыре валентных электрона и число анионов равно числу катионов. Из-за различия размеров катионов и анионов  $\Delta r_K$  и  $\Delta r_A$  происходит различное изменение параметров решетки в направлениях а, в и с. Тетрагональное искажение решетки  $\delta$  тем больше, чем больше разность ионных радиусов катионов и анионов замещения. Величина тетрагональности  $\delta$  пропорциональна произведению  $\Delta r_K \Delta r_A \cdot \Delta x$ , где  $\Delta x$  средняя разность электроотрицательностей. В сильновыраженной гибридной ковалентно-ионной связи поляризация сильно зависит от степени упорядоченности атомов, что сказывается на ширине запрещенной зоны и которая возрастает преимущественно в халькоперитных структурах по сравнению с сфалеритными структурами кубической решетки [20].

Для определения степени поляризации необходимо ввести в рассмотрение деформацию атомов при их замещениях в катионной и анионной подрешетках [18, 20]. При смещениях ядер и электронных оболочек, в которых появляются дипольные моменты, гамильтониан деформируемой решетки с поляризуемыми ионами имеет вид:

$$\bar{H} = \sum_I \left\{ \frac{1}{2a_1} (\bar{P}_1^I)^2 + \frac{1}{2a_2} (\bar{P}_2^I)^2 + \sum^{(6)} \left( \bar{P}_1^I \beta_{12}^{II'} + \bar{P}_2^I \beta_{21}^{II'} \right) + \frac{1}{2} \sum_{I, SS} k \left( I_S^I \bar{P}_S^I \cdot I_S^I \bar{P}_S^I \right) + \sum_I^{(6)} \gamma^{II'} \left[ \delta^{II'} f \left( r_{21}^{II'} + \delta^{*II'} f^* \left( r_{21}^{II'} \right) \right) \right] + V^1 + V^2 \right\} \quad (14)$$

Здесь  $\bar{P}_1^I$  и  $\bar{P}_2^I$  - средние результирующие дипольные моменты электронных оболочек узлов I1 и I2, находящихся в смешанных состояниях,  $\beta_{12}^{II'}$ ,  $\beta_{21}^{II'}$ ,  $f$  - некоторые функции расстояний  $r_{21}^{II'}$ ,  $k \left( I_S^I \bar{P}_S^I \cdot I_S^I \bar{P}_S^I \right)$  - выражение для кулоновской энергии двух узлов I,  $I_S^I$ , в которых имеются точечные заряды и диполи  $I_S^I$ ,  $\bar{P}_S^I$ ,  $I_S^I$ ,  $\bar{P}_S^I$ ,  $V^1 V^2$  - сравнительно малые поправочные члены в короткодействующих силах, имеющие нецентральный и непарный характер.



Получим систему из 16 уравнений, для решения которых необходимо определить закон дисперсии  $\omega(k)$ , (например, по рассеянию медленных нейтронов).

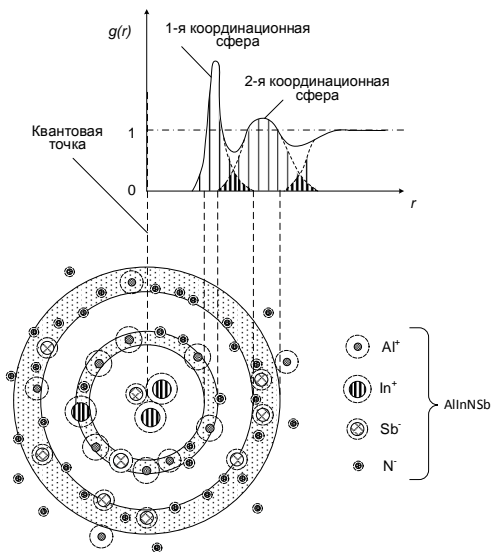


Рис. 5. Радиальная функция распределения атомов в гетерогенных слоях четверной системы AlInNSb. Координационные сферы беспорядка: первая (1), вторая (2), третья (3)

#### Выводы

1. Показано, что композиционная поляризация многокомпонентных твердых растворов существенно зависит от степени ионности химической связи бинарных соединений, которая определяется различием ионных радиусов и электроотрицательностей элементов. На примере четверной системе InGaAsP впервые обосновывается отклонение от закона Вегарда неупорядоченностью их атомной структуры, степень которой особенно возрастает для сплавов с катионно-анионным замещением атомов упорядоченных структур бинарных соединений. При этом гексагональная структура тринитридов с полярной ионной связью способствует увеличению степени неупорядоченности их твердых растворов.

2. Эффективность фотон-электронного и электрон-фотонного преобразований в интегральных кремний/тринитридных структурах близка к 100 %. Темплетные и гетерогенные варизонные согласующие слои тринитридов позволяют выращивать селективные многослойные наноструктуры без дефектов [16], снижающих эффективность оптоэлектронных преобразований.

3. Углубление понимания механизмов композиционной поляризации многокомпонентных твердых растворов тринитридов может вывести решение проблемы энергоэффективности ди-

одного освещения на принципиально новый уровень за счет использования высокой эффективности как преобразования, так и накопления энергии солнечного излучения в многослойных наноструктурах многокомпонентных твердых растворов тринитридов, интегрированных функционально и технологически с кремний-транзисторными интегральными схемами.

#### Список использованных источников

1. Osinsky V. 1963 InGaAsP to Today's AlInGaAsP Alloy for LED and Laser Applications. LED 50 years, Proceeding of the LED 50th Anniversary Symposium. October 24-25 / V. Osinsky, A. Osinsky, R. Miller. // University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. – 2012. – pp. 156–506.
2. Масол И. В. Информационные нанотехнологии, К, - Макрос – 2011 – 506с. / И. В. Масол, В. И. Осинский, О. Т. Сергеев. – Киев: Макрос, 2011. – 506 с.
3. Горюнова Н. А. М. Сов. радио / Н. А. Горюнова. – М.: Сов. радио, 1968. – 268 с.
4. Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П., Воронов С. О., Якименко Ю. I. Фізичне матеріалознавство. Частина 2, Діелектрики – К: НТУУ КПІ, 2007, - Ч2: Діелектрики – 392 с.
5. Bernardini F. Spontaneous and Piezoelectric Polarization: Basic Theory vs. Practical Recipes / Bernardini F // Nitride Semiconductor Devices, Principles and Simulation, Edited by Joachim Piprec, – 2007. – С. 49–69.
6. Bernardini F. Nonlinear behavior of spontaneous and piezoelectric polarization in III-V nitride alloys / F. Bernardini, V. Fiorentini. // Physica status solidi (a). – 2002. – Vol. 190. – pp. 65–73.
7. Сирота Н.Н. Некоторые вопросы химической связи в полупроводниках / Н. Н. Сирота // Химическая связь в полупроводниках и твердых телах / Н. Н. Сирота. – Мн.: Наука и техника, 1965. – С. 12–45.
8. Сирота Н.Н., Осинский В.И. Излучение n-p переходов на кристаллах твердых растворов фосфида индия - арсенида галлия. – Докл. АН СССР, сер. Физика, 1966, т. 171, № 2, с. 317-319.
9. Осинский В.И., Привалов В.И., Тихоненко О.Я. Оптоэлектронные структуры на многокомпонентных полупроводниках. – Минск: Наука и техника, 1981, с.208.
10. Толпыго К.Б. Динамика кристаллической решетки для соединений с различным

- типом химической связи. // Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, Мн.: Наука и техника, 1965, с.152-161.
11. Folberth O.G., *Ztschr. Naturforsch.*, 1958, Bd.13a.S.56
  12. Pearson W.P. *Canad.J.Chem.* 1959, vol.37, p.424.
  13. Маковецкая Л.А. Структура и физические свойства полупроводниковых сплавов InP-GaAs / Маковецкая Л. А. – Мн.: 1966.
  14. Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO / A.Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, R. Baldereschi. // *Phys. Rev.*50. – 1994.
  15. Bernardini F. Nonlinear macroscopic polarization in III-V nitride alloys / F. Bernardini // *Phys.Rev.* – 2001 – N64.  
Non-polar GaN prepared on Si substrates by hydride vapor phase epitaxy using anodized Al nanomask / Osinsky V, Polyakov A, Gorokh G та ін.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – N94.
  17. Кошкин В., Комник Ю., Орлова С., Некоторые особенности химической связи в многокомпонентных полупроводниковых соединениях // Хим. связь в полупр. и тв. телах Мн.: Наука и техника, 1965, с. 304-310.
  18. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы // К.: Академперіодика, 2001, 588 с.
  19. Осинский В.И. Декогерентизация III-N низкоразмерных наноструктур квантовых процессоров / Осинский В.И., Масол И.В., Оначенко М.С., Суший А.А. // IX Всероссийская конференция «Нитриды галлия, индия и алюминия- структуры и приборы» – М.: СПб. – 2013. – С. 100–101.
  20. Dyachenko O., Osinsky V. Crystal lattice engineering the novel substrates for III-nitride-oxide heterostructures. // [Semiconductor physics quantum electronics & optoelectronics](#). - 2010. - Vol. 13, № 2. - С. 142-144.

Поступила в редакцию 20 октября 2016 г.

УДК 004.032.84

**В.І. Осінський<sup>1</sup>**, д.-р. тех. наук, **І.В. Масол<sup>3</sup>**, **Н.Н. Ляхова<sup>1</sup>**, **А.В. Осінський<sup>4</sup>**, **А.В. Дягілев<sup>2</sup>**, **М.С. Оначенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ДП «НДІ Мікроприладів» НАН України, вул. Північно-Сирецька, 3, Київ, 04136, Україна.

<sup>2</sup>Національний технічний університет України, «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна, 16, корпус 12, Київ, 03056.

<sup>3</sup>ПАТ «Росток», Київ.

<sup>4</sup>Компанія «Agnitron Technology», г. Міннеаполіс, США.

## Композиційна поляризація багатокомпонентних тринітридів для приладних наноструктур

*Розглянуто структурні та технологічні аспекти поляризації багатокомпонентних твердих розчинів сполук  $A^3B^5$ , зокрема, тринітридів галію, індію та алюмінію. Показано, що при заміщенні в решітках бінарних сполук безлічі атомів різних розмірів, іонних і електронних наноструктур утворюються локальні електричні поля, квантово і оптично розмірні потенційні ями і бар'єри, які можуть об'єднуватися в кластери з переважними напрямками векторів електричного поля. З позицій нових середовищ накопичення енергії проводиться порівняльний аналіз поляризації в багатокомпонентних твердих розчинах напівпровідників і сегнетоелектриків. Вперше багатокомпонентні тверді розчини напівпровідників  $A^3B^5$  розглядаються як неупорядковані системи атомів на відміну від упорядкованого кристалічного розподілу з трансляційною інваріантністю і симетрією. Запропоновано гетерогенні структури чотирьохкомпонентних твердих розчинів  $AllnNSb$  і  $BlnNSb$ , як перспективні для випромінюючих систем з перетворенням і накопиченням енергії. Бібл. 20, рис. 5.*

**Ключові слова:** поляризація; кластери; трансляційна інваріантність; симетрія; накопичення енергії.

UDC 004.032.84

**V. Osinsky<sup>1</sup>, Dr.Sc., I. Masol<sup>2</sup>, N. Lyahova<sup>1</sup>, A. Osinsky<sup>4</sup>, A. Diagilev<sup>3</sup>, M. Onachenko<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Research Institute of Microdevices, St. Pivnichno-Syretska, 3, Kyiv, 04136, Ukraine.<sup>2</sup> Rostok Co, Kyiv, Ukraine .<sup>3</sup> National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute",  
St. Polytechnic, 16, building 12, Kyiv, 03056, Ukraine.<sup>4</sup> «Agnitron Technology», Minneapolis, USA.

## The composite polarization of multicomponent III-nitride for component nanostructures

*The structural and technological polarization aspects of multicomponent solid solutions of  $A^3B^5$  compounds, particularly III-nitride, have been considered. It is shown that in the lattices of binary compounds of various sizes, ionic and electronic nanostructures, the atom substitutions cause local electric fields and different potential barriers, which can be clustered with a predominant directed electric field vectors. From the standpoint of the energy storage media, a comparative analysis of polarization in multicomponent solid solutions of semiconductors and ferroelectrics has been carried out. Multi-component solid solutions of  $A^3B^5$  semiconductors for the first time treated as unordered system of atoms, unlike the orderly crystal-line distribution with translational invariance and symmetry. Solid solutions based on heterogeneous quaternary structure (AlInNSb and BInNSb) have been proposed for new promising radiating systems with possibility of energy conversion and accumulation. Byblos. 20, Fig. 5.*

**Keywords:** polarization; clusters; translational invariance; symmetry; energy accumulation.

### References

1. Osinsky, V., Osinsky, A., Miller, R. (1963). InGaAsP to Today's AlInGaNaSP Alloy for LED and Laser Applications. LED 50 years, Proceeding of the LED 50th Anniversary Symposium. October 24-25, 2012, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA, pp.156–158.
2. Masol, I., Osinsky, V., Sergeev, O. (2011). Information nanotechnology, Kiev, Macros. P.506. (Rus)
3. Goryunova, N. (1968). Sophisticated diamondlike semiconductors, Moscow. Sovetskoe Radio, P.268. (Rus)
4. Poplavko, Yu., Pereverzeva, L., Voronov, S., Yakimenko, Yu. (2007). Physical Materials Science. Pt.2, Dielectrics. Kyiv, NTUU "KPI", P.392. (Ukr)
5. Bernardini, F. (2007). Spontaneous and Piezoelectric Polarization: Basic Theory vs. Practical Recipes. Nitride Semiconductor Devices, Edited by Joachim Piprec, Willey, pp.49–69.
6. Bernardini, F., Fiorentini, V. (2002). Phys. St. Sol. (a), Vol.190, No.1, 65.
7. Sirota, N. (1965). Some questions of the chemical bond in semiconductors. Himicheskaya svyaz' v poluprovodnikah i tverdyh telah, Minsk, Nauka i tekhnika, pp.12–45. (Rus)
8. Sirota, N., Osinsky, V. (1966). Radiation of n-p junctions in crystals of solid solutions of indium phosphide-gallium arsenide. A series of "Fizika", Vol.171, No.2, pp.317–319. (Rus)
9. Osinsky, V., Privalov, V., Tihonenko, O. (1981). Optoelectronic multi-component structures on semiconductors. Minsk, Nauka i tekhnika. P.208. (Rus)
10. Tolpygo, K. (1965). The dynamics of the crystal lattice of the compounds with different types of chemical bond. Himicheskaya svyaz' v poluprovodnikah i tverdyh telah. Minsk, pp.152–161. (Rus)
11. Folberth, O. G. (1958). Ztschr. Naturforsch., Bd.13a.S.56.
12. Pearson, W. P. (1959). Canad.J.Chem. Vol.37, P.424.
13. Makoveckaya, L. (1966). The structure and physical properties of semiconductor alloys InP-GaAs. Kandidatskaya dissertaciya, IFTT i PP ANBSSR, Minsk. (Rus)
14. Dal Corso, A., Posternak, M., Resta, R., Baldereschi, A. (1994). Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. Phys. Rev., B50, 10715.
15. Bernardini, F., Fiorentini, V. (2001). Nonlinear macroscopic polarization in III-V nitride alloys. Phys.Rev.B64, 0852207.

16. *Osinsky, V., Polyakov, A., Gorokh, G., Liahova, N., Pearton, S. at all.* (2009). Non-polar GaN prepared on Si substrates by hydride vapor phase epitaxy using anodized Al nanomask // *Appl. Phys. Lett.* 94, 022114.
17. *Koshkin, V., Komnik, Yu., Orlova, S.* (1965). Some features of the chemical bonding in multicomponent compound semiconductor. *Himicheskaya svyaz' v poluprovodnikah i tverdyh telah.* Minsk, Nauka i tekhnika, pp.304–310. (Rus)
18. *Shpak, A., Kunickij, Yu., Karbovskij, V.* (2001). Cluster and nanostructured materials. Kiev, Akadempriodika, P.588. (Rus)
19. *Osinsky, V., Masol, I., Onachenko, M., Sushiy, A.* (2013). “Decoherence III-N low-dimensional nanostructures quantum processors”. IX Vserossiyskaya konferencia «Gallium, Indium, Aluminium Nitrides and structures and devices». Moscow, pp.100–101. (Rus)
20. *Dyachenko, O., Osinsky, V.* (2010). Crystal lattice engineering the novel substrates for III-nitride-oxide heterostructures. [Semiconductor physics quantum electronics & optoelectronics](#). Vol.13, No.2. pp.142–144.