

АНАЛИЗ СМЕШИВАЕМОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ТРОЙНОЙ МАТЕРИАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ BN-Si-C

Л.С. ЕРАНЯН*, А.В. МАРГАРЯН, К.М. ГАМБАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: lyeranyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 29 марта 2024 г.)

Монокристаллический нитрид бора с кубической симметрией (с-BN) представляет собой сверхтвердый материал с широкой запрещенной зоной и со значительным потенциалом для применения при экстремальных температурах и давлениях. Тем не менее, его практическому использованию в технологии и материаловедении препятствуют две основные проблемы: (i) сложность производства высококачественных пленок с-BN и (ii) проблема эффективного *n*- и *r*-легирования его матрицы. Данное теоретическое исследование посвящено выявлению пределов растворимости кремния (Si) и углерода (C) в с-BN и нитриде бора типа вюрцит (WZ-BN) на основе приближения строго регулярного раствора. Эти элементы являются ключевыми кандидатами в качестве примесей *n*-типа в BN, что позволяет решить критическую проблему при реализации электроники на основе с-BN. Рассчитанные свободные энергии Гиббса бинарных смесей в интервале температур 800–3000 К указывают на то, что наличие нестабильных областей и, следовательно, областей несовместимости является преобладающей характеристикой этой системы. Анализ показывает, что на величину этих областей влияет не только температура, но и кристаллографическая структура. Результаты расчета предела растворимости Si в бинарной системе BN-Si хорошо согласуются с последними экспериментальными результатами. Представленные здесь результаты могут быть использованы при выращивании многокомпонентных объемных кристаллов, тонких эпитаксиальных пленок и наноструктур на основе твердых растворов BN-Si-C.

1. Введение

Обладая самой большой шириной запрещенной зоны (6.1–6.4 эВ) среди нитридов группы IIIA, кубический нитрид бора (с-BN) является перспективным материалом для различных применений благодаря своей сверхвысокой твердости, высокой теплопроводности, химической и термической стабильности, высокому полю пробоя и возможностям легирования [1–3]. Управление проводимостью с-BN имеет решающее значение для его успешного использования. Предыдущие экспериментальные попытки легирования с-BN примесями *n*-типа использовали кремний (Si), серу (S) и углерод (C) – в качестве потенциальных доноров, при этом Si продемонстрировал концентрации электронов до 10^{18} см⁻³ с энергией активации ~0,2 эВ [4, 5, 6]. C и Si проявляют амфотерное поведение в качестве примесей, поскольку они обладают способностью занимать узлы В-подрешетки и

действовать как доноры, а также обладают потенциалом замещать атомы N в качестве акцепторов [7]. Одновременное введение атомов Si и C в BN позволяет эффективно изменять его механические, оптические и электрические свойства.

Эффективные примеси требуют высокой растворимости, низкой энергии образования, малой энергии ионизации и устойчивостью к компенсационным эффектам. Согласно теоретическим предсказаниям, более низкие энергии образования, связанные с дефектами замещения В-атомов, указывают на явное предпочтение мелких примесей, избирательно занимающих место В-атомов, а не N. Примечательно, что независимо от условий, благоприятствующих избытку бора или азота, энергия, необходимая для образования Si_B , значительно ниже, чем у Si_N , несмотря на амфотерную природу Si. Это несоответствие можно объяснить ковалентными радиусами участвующих атомов: Si (1.11 Å), B (0.84 Å), and N (0.71 Å). Значительные различия в атомных радиусах между атомами примеси и атомом азота приводят к повышенному уровню искажений, когда атом кремния заменяет атом азота по сравнению с заменой атома бора [8]. Мы также нашли некоторые экспериментальные подтверждения замещения бора атомами кремния [9, 10].

Изготовление электронных устройств на основе этих материалов сопряжено с определенными трудностями и ограничениями. Несовпадение постоянных решетки, различия в коэффициентах теплового расширения и кристаллических структурах могут привести к дефектам, вызванным деформациями, и снижению производительности устройства.

Следовательно, понимание стабильности и фазового поведения этой системы имеет решающее значение для создания материалов с желаемыми свойствами. Поэтому в этом исследовании мы изучили пределы растворимости Si и C в материальной системе BN-Si-C как для кубической, так и для вюрцитной фаз BN (ZB-BN и WZ-BN) и C (алмаз и лонсдейлит), в рамках модели строго регулярного раствора [11] в сочетании с моделью DLP (Delta Lattice Parameter) [12] для расчета энтальпий смешения полупроводниковых твердых растворов с точки зрения параметров решеток их составляющих компонент. Расчет, представленный в этом исследовании, также фокусируется на спинодальных точках, которые являются граничными точками между нестабильными и метастабильными областями бинарной кривой свободной энергии в зависимости от состава. Расчет спинодальных точек оказывается очень ценным для прогнозирования наличия и величины зоны несмешиваемости. Кроме того, мы оценили диапазон составов в системе BN-Si-C, который позволит получить твердый раствор с постоянной кристаллической структуры, согласованной с BN. Наконец, определены области концентраций с положительными и отрицательными знаками несоответствия постоянных решетки, внутри которых могут быть синтезированы квантовые точки (КТ) и нанопоры.

2. Метод расчета

Согласно модели строго регулярного раствора молярная свободная энергия Гиббса тройной материальной системы может быть представлена следующим уравнением [11]:

$$\Delta G(x, y) = \alpha_{BN-Si}(1-x-y)x + \alpha_{Si-C}xy + \alpha_{BN-C}(1-x-y)y + R\{x \ln x + y \ln y + (1-x-y) \ln(1-x-y)\}, \quad (1)$$

где α — параметры псевдобинарного взаимодействия, полученные с помощью модели DLP, T — абсолютная температура, а R — универсальная газовая постоянная. Разработанный для анализа кристаллов структуры сфалерита (ZB-Zinc Blende), DLP вычисляет параметр псевдобинарного взаимодействия a_{i-j} исключительно на основе постоянных решеток a_i и a_j . Для применения этого метода структуру вюрцита необходимо преобразовать в структуру сфалерита, согласно тому, что плоскость (0001) в структуре вюрцита соответствует плоскости (111) в структуре сфалерита. Набор постоянных решеток в структуре вюрцита a и c претерпевает трансформацию в эквивалентную постоянную решетки a_{eq} в структуре сфалерита [13], которую можно выразить как $a_{eq} = \sqrt[3]{3a^2c}$. Постоянные решетки a и c структуры вюрцита, эквивалентная постоянная решетки a_{eq} для структуры сфалерита и расчетные значения параметров взаимодействия показаны в таблице 1.

Согласно модели DLP, параметр псевдобинарного взаимодействия можно рассчитать с помощью следующего уравнения:

Табл.1. Расчетные значения a_{eq} для BN и C со структурой вюрцита и параметры взаимодействия для бинарных систем ZB и WZ.

| | | Постоянная решетки (Å) | | | Параметр взаимодействия α (kcal/mol) | |
|-------------------|--------|------------------------|--------|-------|---|------|
| Компонент | | BN | C | Si | ZB | WZ |
| Кубическая | a (Å) | 3.6155 | 3.567 | 5.431 | α (BN-Si) | 34.9 |
| | | | | | | 34.5 |
| Вюрцитная | a-axis | 2.55 | 2.479 | | α (BN-C) | ZB |
| | c-axis | 4.22 | 4.17 | | | 0.4 |
| Эквивалент ZB (Å) | | 3.6223 | 3.5406 | | | WZ |
| | | | | | | 0.7 |

$$\alpha_{A-B} = 4K \left[\frac{1}{2} (a_A^{-2.5} + a_B^{-2.5}) - \left(\frac{a_A + a_B}{2} \right)^{-2.5} \right]. \quad (2)$$

Здесь постоянная K представляет собой связь между энтальпией атомизации и постоянной решетки. В наших расчетах мы использовали три разных значения для K ($K_1 = 1.15 \cdot 10^7 \text{ cal/mol} \cdot \text{Å}^{2.5}$ [14] для кубического BN – C, $K_2 = 7 \cdot 10^6 \text{ cal/mol} \cdot \text{Å}^{2.5}$ [13] для WZ – (BN – C), $K_3 = 1.98 \cdot 10^6 \text{ cal/mol} \cdot \text{Å}^{2.5}$ [15] для ZB-(BN-Si), WZ-(BN-Si) и Si-C), в зависимости от кристаллических структур и несоответствия решеток компонентов в бинарных системах.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показано изменение молярной свободной энергии Гиббса твердого раствора для бинарных систем с-(BN-Si) и WZ-(BN-Si) при различных температурах. Расчеты проводились с помощью формул (1) и (2). Область несмешиваемости существует при всех рассмотренных температурах, хотя максимум свободной энергии уменьшается с увеличением температуры. Область смешиваемости существует только вблизи BN-богатой части кривой (вставки на рис.1), где свободная энергия Гиббса уменьшается с увеличением концентрации Si. Согласно расчетам, критическая температура спиноподобного распада для данной

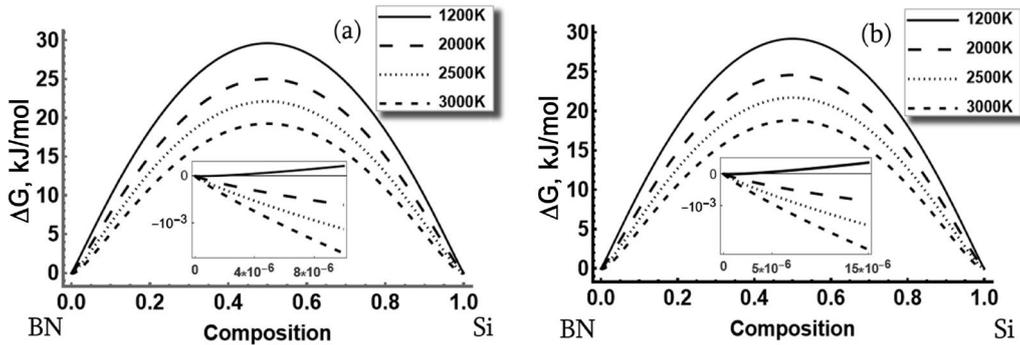


Рис.1. Зависимость молярной свободной энергии Гиббса от концентрации для ZB (a) и WZ (b) бинарных соединений BN-Si при различных температурах. В вставке показано уменьшение энергии Гиббса вблизи точки $x = 0$.

материальной системы превышает 8000K, что значительно превышает температуры плавления составляющих компонент. Аналогичные расчеты были проведены и для кубической бинарной системы Si-C [15], ZB BN-C и WZ BN-C. Хотя этот подход, из-за небольших различий в параметрах решетки, предсказывает полную растворимость твердых растворов ZB-BN/C и WZ-BN/C ниже температуры плавления, некоторые теоретические расчеты [16, 17] и экспериментальные данные [6] доказывают, что предел растворимости сохраняется даже при более высоких температурах (4500°C и более, что выше температуры плавления как алмаза, так и с-BN), что указывает на недостижимость полной смешиваемости в этих бинарных системах.

Равновесные фазовые составы, известные как бинодальные, связаны с минимумами свободной энергии и идентифицируются парами точек на кривой зависимости энергии Гиббса смеси от состава, которые имеют общие касательные. Области отрицательной кривизны ($\frac{d^2G}{dx^2} < 0$) возникают в точках перегиба кривой ($\frac{d^2G}{dx^2} = 0$), известные как спиноды (или спинодальные точки). В спинодальных областях гомогенный раствор неустойчив к микроскопическим флуктуациям состава, что приводит к спинодальному распаду [18]. Рассчитанные точки бинодали для бинарных систем ZB-BN/Si (a,b) и WZ-BN/Si (c,d) при различных температурах представлены на рис.2. Предел растворимости при 800K с ростом температуры смещается в сторону более высоких концентраций и достигает 0.3% ($x=3 \cdot 10^{-3}$) при 3000K. Незначительная разница в пределе растворимости Si существует между структурами ZB-BN и WZ-BN при одинаковых условиях, что можно объяснить значениями параметров взаимодействия. Максимальная концентрация Si, при которой кубическая фаза остается неизменной, экспериментально была получена равной 3.3% [19, 20] с энергией активации 1.17 эВ. При более высоких концентрациях Si кубическая фаза может превратиться в гексагональный нитрид бора (h-BN) из-за большой деформации. Кроме того, содержание Si в образцах с-BN может снизиться более чем на 75% через несколько месяцев после изготовления [21]. Это означает, что легированный кремнием кристалл с-BN существует в нестабильном состоянии, и атомы Si, сконцентрированные вблизи поверхности с-BN, имеют тенденцию отделяться от кристалла для

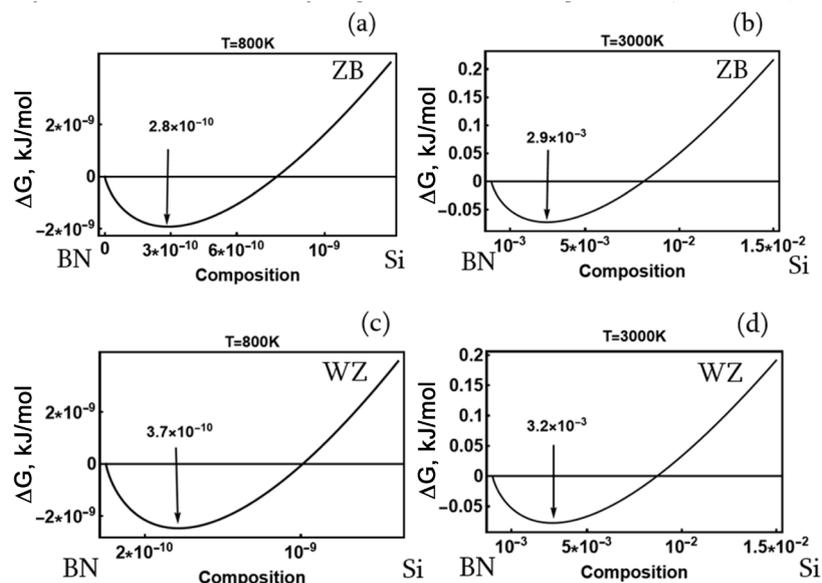


Рис.2. Вычисленные точки бинодалей (увеличенные вблизи минимумов) для кривых зависимости молярной свободной энергии Гиббса от состава при температурах 800 К (а и с) и 3000 К (b и d).

достижения большей стабильности. Это наблюдение подкрепляет обоснованность нашей теоретической оценки предела растворимости кремния в с-BN, указывая на ее практическую значимость для изготовления стабильных твердых растворов BN-Si.

Зависимости точек бинодали и спинодали от температуры представлены на рис.3 в диапазоне температур от 800 К до 3000 К. Линия соответствует точкам спинодали, а точки бинодали представляют собой функцию четвертой степени. Вычисленные значения спинодальных точек позволяют предположить, что при определенных условиях метастабильный твердый раствор BN/Si будет

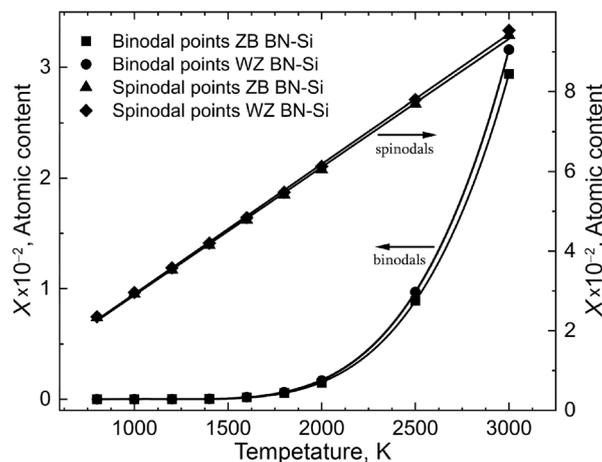


Рис.3. Зависимости точек бинодали и спинодали от температуры для систем ZB-BN/Si и WZ-BN/Si.

существовать в двухфазной области с содержанием Si до $x \sim 0.1$ (10%), который, вероятно, подвергнется фазовому разделению после охлаждения, с параллельным фазовым превращением кубического BN в h-BN. Когда концентрация кремния увеличивается до 15.7 ат. %, кубическая фаза полностью исчезает [21].

Разница в постоянных решетки слоев внутри многослойных структур приводит к деградации устройства. Таким образом, в высокопроизводительных устройствах, содержащих двойные гетероструктуры или структуры с квантовыми ямами, предпочтительно, чтобы постоянные решетки последовательных слоев точно совпадали. Схемы концентрационных треугольников для одного моля квазитройной материальной системы BN-Si-C в модификациях ZB (a) и WZ (b) представлены на рис.4 (увеличенное изображение). Твердые растворы с составом вдоль сплошной линии M_0N_0 согласованы с решеткой подложки BN. Вычисленные значения концентраций для твердого раствора Si_xC_y ($x + y = 1$), постоянная решетки которого согласована с c-BN, следующие: $x=0.026$ (2.6%), $y=0.974$ (97.4%). Для получения структуры, согласованной по решетке с WZ-BN, содержание Si и C должно составлять: $x=0.043$ (4.3%) и $y=0.957$ (95.7%). Эллипсами обозначены области концентраций с положительными и отрицательными знаками несоответствия постоянных решетки. Пунктирными линиями отмечены составы с постоянными значениями несоответствия решетки, причем соответствующие значения x и y указаны в прилагаемой таблице. Величину рассогласования решеток в процентах рассчитывали по следующему уравнению: $\varepsilon = (a_{layer} - a_{sub})/a_{sub} \cdot 100\%$, где a_{layer} – постоянная решетки эпитаксиальной пленки, а a_{sub} – постоянная решетки подложки. В областях твердых растворов с положительным и отрицательным значениями ε методом роста Странского-Крастанова могут быть сформированы квантовые точки или нанопоры, соответственно.

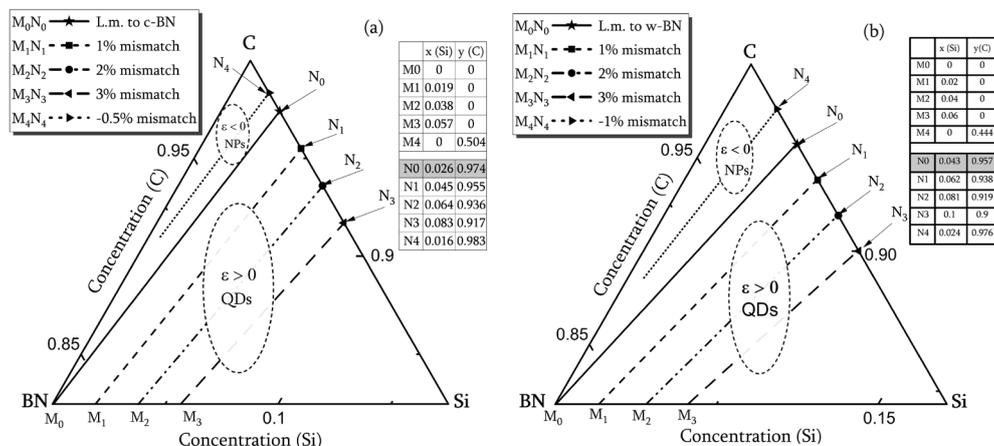


Рис.4. Концентрационные треугольники квазитройной материальной системы BN-Si-C, увеличенные вблизи области, обогащенной углеродом. (a)-ZB-BN/Si/C, (b)-WZ-BN/Si/C.

4. Заключение

Таким образом, мы продемонстрировали, как введение атомов Si и C в с-BN и WZ-BN создает области несмешиваемости в тройном твердом растворе BN-Si-C. Бинарный твердый раствор $(\text{BN})_{1-x}\text{Si}_x$ имеет значительную область несмешиваемости, что затрудняет получение BN n-типа с желаемым значением ширины запрещенной зоны. Полная смешиваемость в системе BN-Si может быть достигнута при содержании Si до 0.29% для с-BN и 0.32% для WZ-BN. Существует небольшая разница в пределе растворимости Si между кубической и вюрцитной структурами BN. В системе BN-C, несмотря на практически идентичную кристаллическую структуру и параметры решетки, предел полной растворимости сохраняется даже при 4500°C и более высоких температурах, что выше температуры плавления как алмаза, так и с-BN. Расчетные значения бинарных спиновальных точек позволяют предположить, что при определенных условиях твердый раствор $(\text{BN})_{1-x}\text{Si}_x$ с содержанием кремния до $x \sim 0.1$ (10%) можно получить в метастабильной двухфазной области, которая после охлаждения подвергнется фазовому расслоению (на практике максимальная растворимость для кремния была получена 3.3% без фазового преобразования). Практически согласованные по решетке гетероструктуры с подложкой BN и эпитаксиальными слоями Si_xC_y ($x + y = 1$) могут быть выращены в соответствии с вычисленным значением x . Полученные значения для x и y в решетке твердого раствора Si_xC_y , согласованной с с-BN и WZ-BN, следующие: $x = 0.026$, $y = 0.974$ и $x = 0.043$, $y = 0.957$, соответственно. Квантовые точки и нанопоры в материальной системе $(\text{BN})_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_y$ могут быть созданы методом роста Странского-Крастанова в соответствии с необходимыми значениями несоответствия кристаллических решеток подложки и смачиваемого слоя.

Данное исследование было выполнено при финансовой поддержке Национальной Академии Наук Армении в рамках “Программы поддержки молодых ученых” под кодом “23YSSPS-5”.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Tsao, S. Chowdhury, M. Hollis, D. Jena, N. Johnson, K. Jones, R. Kaplar, S. Rajan, C.G. Van de Walle, E. Bellotti, et al.**, *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1600501 (2018). <https://doi.org/10.1002/aelm.201600501>
2. **D. Jena, R. Page, J. Casamento, P. Dang, J. Singhal, Z. Zhang, J. Wright, G. Khalsa, Y. Cho, H. G. Xing.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SC0801 (2019). <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab147b>
3. **X.W. Zhang.** *Thin Solid Films*, **544**, 2 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.001>
4. **K. Hirama, Y. Taniyasu, H. Yamamoto, K. Kumakura.** *Appl. Phys. Lett.* **116**, 162104 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5143791>
5. **M.E. Turiansky, D. Wickramaratne, J.L. Lyons, C.G. Van de Walle.** *Appl. Phys. Lett.* **119**, 162105 (2021), <https://doi.org/10.1063/5.0069970>
6. **A. Haque, J. Narayan.** *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 3, 1359, (2021), <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c01130>
7. **X. Li, et al.**, *Appl. Surf. Sci.* **308**, 31 (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.059>
8. **T. Joshi, P. Kumar, B. Poudyal, S. P. Russell, P. Manchanda, P. Dev,** *Physical Review B* **105**, 054101 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.054101>

9. **J. Ying, X.W. Zhang, Y.M. Fan, H.R. Tan, Z.G. Yin**, *Diamond & Related Materials* **19**, 1371 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.08.004>
10. **H. Murata, T. Taniguchi, S. Hishita, T. Yamamoto, F. Oba, I. Tanaka**. *Journal of Applied Physics*, **114**, 233502 (2013), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4849015>
11. **K. Onabe**. *Japanese Journal of Applied Physics*, **22**, 2 (1983) 287. DOI 10.1143/JJAP.22.287
12. **G.B. Stringfellow**. *J. Crystal Growth*, **27**, 21 (1974). [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(74\)80047-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(74)80047-3).
13. **T. Matsuoka**, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 54 (1998). <https://doi.org/10.1557/S1092578300001265>.
14. **A. Wakahara, T. Tokuda, X.-Z. Dang, S. Noda, A. Sasaki**. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 906 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.119684>.
15. **K. M. Gambaryan, V. M. Aroutiounian, A. K. Simonyan, L. G. Movsesyan**. *Journal of Contemporary Physics*, **47**, 173 (2012). <https://doi.org/10.3103/S1068337212040056>.
16. **K. Yuge, A. Seko, Y. Koyama, F. Oba, I. Tanaka**, *Physical Review B* **77**, 094121
K. Yuge, A. Seko, Y. Koyama, F. Oba, I. Tanaka. *Physical Review B* **77**, 094121 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.094121>.
17. **K. Yuge**. *Physical Review B* **84**, 134207 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134207>.
18. **D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif**. *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 4th ed., CRC Press, Boca Raton, 2022.
19. **J. Ying, X.W. Zhang, Z.G. Yin, H. R. Tan, S. G. Zhang, Y.M. Fan**. *Journal of Applied Physics* **109**, 023716 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3544065>.
20. **J. Ying, X.W. Zhang, Y.M. Fan, H. R. Tan, Z.G. Yin**. *Diamond and Related Materials*, **19**, 1371-1376 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.08.004>
21. X. Li, et al., *Appl. Surf. Sci.* **308**, 31-37 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.059>.

MISCIBILITY GAPS ANALYSIS FOR BN-SI-C TERNARY MATERIAL SYSTEM

L.S. YERANYAN, A.V. MARGARYAN, K.M. GAMBARYAN

Cubic boron nitride (c-BN) is an ultrawide band gap, superhard material with significant potential for applications under extreme temperatures and pressures. Nevertheless, two major challenges hinder its practical utilization in technology: (i) the difficulty in producing high-quality c-BN films, and (ii) the challenge of effectively n- and p-doping its matrix. This theoretical study focuses on investigating the solubility limits of silicon (Si) and carbon (C) in the c-BN and wurtzite BN (WZ-BN) on the basis of the strictly regular solution approximation. These elements are key candidates as n-type dopants in BN, addressing a critical concern in the realization of c-BN based electronics. The calculated Gibbs free energies of binary mixtures within the temperature range of 800–3000 K indicate that the presence of unstable regions, and consequently, miscibility gaps, are a prevalent characteristic of this system. The analysis reveals that the immiscibility gap is influenced not only by temperature, but also by the crystallographic structure. The calculated results of Si solubility limit in BN-Si binary system are in a good agreement with the latest experimental results. The findings presented here are applicable to the fabrication of multicomponent bulk crystals, epitaxial thin films, and nanostructures based on BN-Si-C solid solutions.