

06

## Энергия смещения соединений $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$

© Н.И. Подольская, С.Ю. Карпов, А.И. Жмакин

Санкт-Петербургский филиал Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН, Санкт-Петербург  
ООО „Софт-Импакт“, Санкт-Петербург  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: natalya@scc.ioffe.ru

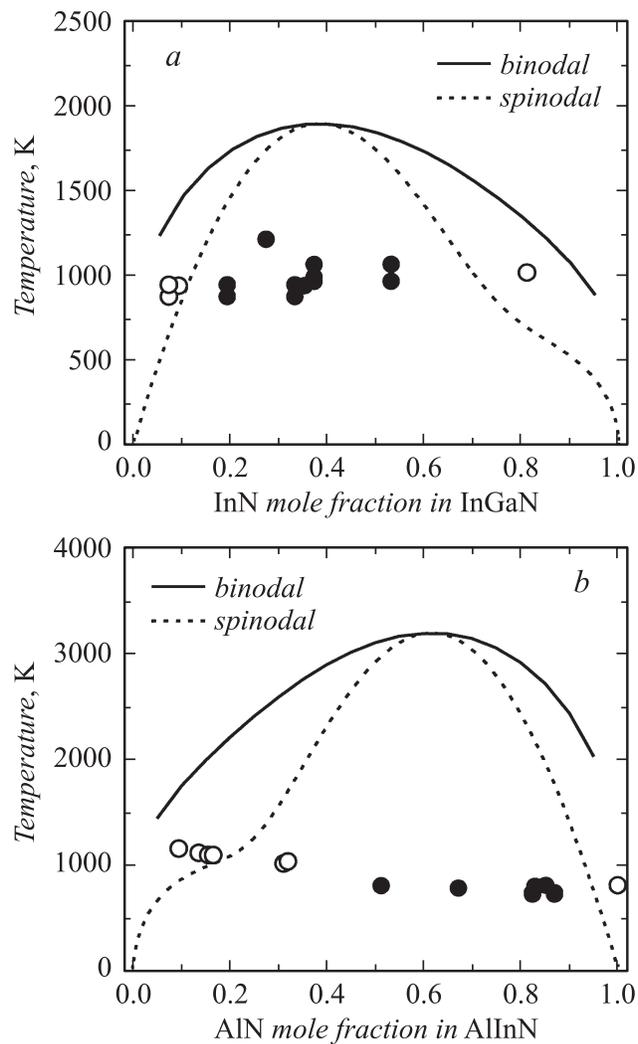
Поступило в Редакцию 19 сентября 2007 г.

Прямое численное моделирование методом поля валентных сил использовано для расчета энергии смещения четверных соединений  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  с кристаллической решеткой цинковой обманки. Предложена аналитическая аппроксимация результатов расчета и уточнены параметры конфигурационной дисперсии энергии смещения, необходимые для построения термодинамических функций материала.

PACS: 82.60.Lf, 64.75.+g, 81.05.Ea, 82.20.Wt

Метод поля валентных сил хорошо зарекомендовал себя в расчетах термодинамических свойств многокомпонентных твердых растворов с тетраэдрической конфигурацией связей [1–5]. Основанное на нем прямое численное моделирование дисторсии кристаллической решетки позволяет найти энергию смещения твердых растворов, а также конфигурационную дисперсию энергии, что важно для корректного определения термодинамических функций материалов с большим несогласованием кристаллических решеток между их составляющими [6].

В работе [6] прямое численное моделирование было применено для расчета энергии смещения и анализа термодинамических свойств тройных соединений  $\text{AlInN}$ ,  $\text{AlGaN}$  и  $\text{InGaN}$ , имеющих кристаллическую решетку цинковой обманки. Используемый подход предварительно верифицировался путем сравнения расчетных и имеющихся экспериментальных значений средних длин связей первых и вторых ближайших соседей, а также энергии смещения для широкого ряда тройных соединений  $\text{A}^3\text{B}^5$ . Кроме того, оказалось, что фазовые диаграммы  $\text{InGaN}$



**Рис. 1.** Фазовые диаграммы тройных соединений InGaN (a) и AlInN (b). Линии — результаты расчета, кружки — экспериментальные данные из работ [7–13], соответствующие наблюдению распада на фазы (черные) и его отсутствию (белые).

и AlGaN, полученные на основе предложенной в [6] статистической модели, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными из [7–13] (см. рис. 1), несмотря на то что практически все эти данные относятся к соединениям вюрцитной кристаллической модификации. Из рис. 1 видно, в частности, что точки, соответствующие составам твердых растворов, при которых в экспериментах наблюдался распад на фазы, попадают на фазовых диаграммах в области абсолютной неустойчивости этих материалов, а точки для составов, при которых распад на фазы не наблюдался, — в зоны метастабильных состояний. Экспериментальные границы перехода между однородными и распадающимися на фазы тройными соединениями достаточно хорошо согласуются со спинодалями InGaN и AlInN, теоретически предсказанными в [6].

Поскольку надежные экспериментальные данные по термодинамическим свойствам и фазовым диаграммам  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$  в настоящее время отсутствуют, то численное моделирование на основе метода поля валентных сил представляется наиболее прямым путем для их оценки.

Считается, что термодинамические свойства четверных соединений могут быть однозначно описаны с помощью набора параметров, найденных для всех возможных тройных соединений, образованных бинарными составляющими твердого раствора. Используя прямое моделирование, мы покажем, что для описания соединений  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$  требуется привлечение дополнительных параметров, не имеющих аналогов в случае тройных твердых растворов.

Энергия смешения  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$  оценивалась как энергия дисторсии кристаллической решетки, вызванная различием длин ковалентных связей бинарных составляющих твердого раствора. Для расчета энергии дисторсии, как и в работе [6], использовался потенциал Китинга [14].

Расчет энергии дисторсии производился для кластера кубической формы со сторонами, ориентированными в направлениях (001). Кластер содержал  $N$  молекул бинарных нитридов (соседних пар анионов и катионов). Начальное положение атомов в кластере соответствовало идеальной кристаллической решетке цинковой обманки с постоянной решетки, задаваемой законом Вегарда. Тип атомов в катионной подрешетке определялся вероятностью их появления, соответствующей мольной концентрации данного компонента в растворе. Статистически различимые конфигурации атомов в кластере учитывались посредством проведения 100 независимых численных экспериментов, отличающихся между собой случайным распределением атомов в катионной подре-

шетке при заданном составе  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ . Для снижения вклада поверхностных атомов в энергию дисторсии использовались периодические граничные условия по всей поверхности кластера. Равновесная энергия дисторсии определялась после релаксации положений индивидуальных атомов в решетке, которая осуществлялась до тех пор, пока относительная точность энергии дисторсии не становилась меньше, чем  $10^{-6}$  (более подробно методика моделирования описана в [6]). Разброс получаемых при этом значений энергии смешения не превышал 1%.

Расчеты проводились в полном диапазоне изменения состава  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  по  $x$  и  $y$ : от 0.1 до 0.9 с шагом 0.1, а также для сильно разбавленных растворов с мольной долей отдельных бинарных компонент, равной 0.01. Число молекул в кластере варьировалось от 500 до 8788 включительно. Как оказалось, средняя энергия смешения практически перестает меняться с увеличением числа молекул, начиная с  $N = 800-1000$ .

На рис. 2 приведены распределения энергий смешения  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ , полученные в различных численных экспериментах с кластером, состоящим из 1372 и 8788 молекул. Как и в случае тройных соединений, эти распределения хорошо описываются функцией Гаусса (сплошные линии на рис. 2) [6]. Ширина распределения  $\Delta E$  на его полувысоте связана с числом молекул, входящих в кластер, соотношением  $\Delta E/E_m = \gamma N^{-1/2}$ , где  $E_m$  соответствует максимуму распределения, а  $\gamma$  является параметром, зависящим от состава материала. Эта зависимость хорошо аппроксимируется выражением

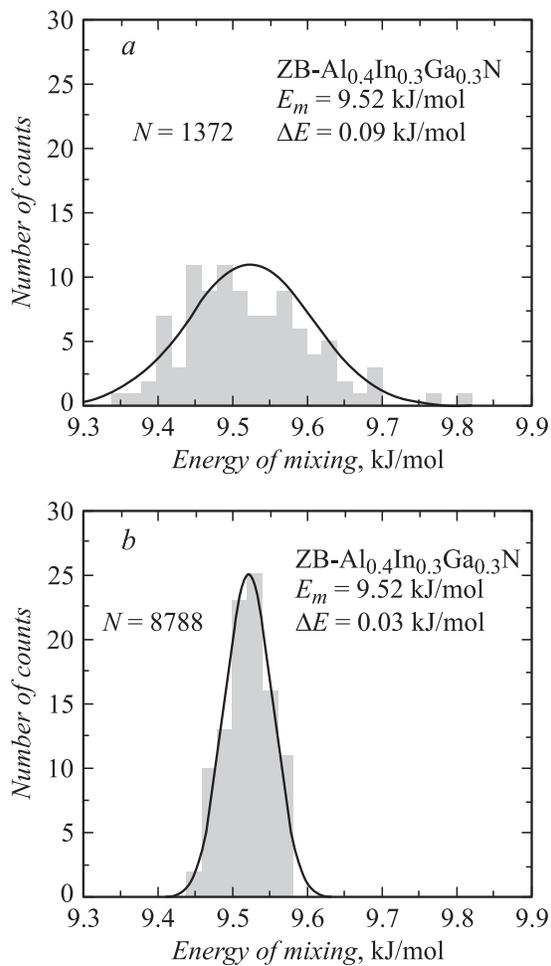
$$\gamma(x, y) = \gamma_x x + \gamma_y y + \gamma_z z, \quad (1)$$

где  $z = 1 - x - y$ , а  $\gamma_x = 0.4$ ,  $\gamma_y = 1.2$  и  $\gamma_z = 0.4$ . Данные значения  $\gamma_x$ ,  $\gamma_y$  и  $\gamma_z$  уточняют полученные ранее в работе [6].

Зависимость энергии смешения  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  от состава во всем диапазоне его изменения представлена на рис. 3. Полагая, что энергия смешения четверного соединения может быть описана с помощью параметров, найденных для тройных твердых растворов, мы использовали первоначально для ее аппроксимации выражение

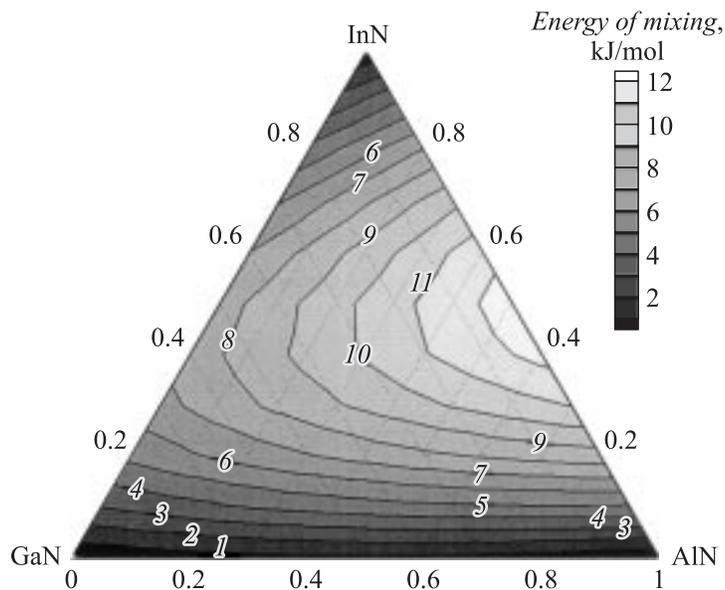
$$E_m(x, y, z) = xyW_{\text{AlInN}}(x, y) + xzW_{\text{AlGaN}}(x, z) + yzW_{\text{InGaN}}(y, z), \quad (2)$$

где  $W_{\text{AlInN}}(x, y)$ ,  $W_{\text{AlGaN}}(x, z)$  и  $W_{\text{InGaN}}(y, z)$  — параметры взаимодействия соответствующих тройных соединений, полученные в [6]. Как



**Рис. 2.** Конфигурационная дисперсия энергии смешения  $Al_{0.4}In_{0.3}Ga_{0.3}N$  для 100 численных экспериментов при 1372 (a) и 8788 (b) молекулах в кластере.

оказалось, выражение (2) не позволяет аппроксимировать энергию смешения  $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$  с нужной точностью. Однако введение в (2) дополнительного слагаемого вида  $xuz\tilde{W}$ , где  $\tilde{W} = 96$  kJ/mol, позволяет



**Рис. 3.** Энергия смешения  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  в зависимости от состава четверного соединения, полученная прямым численным моделированием.

добиться точности аппроксимации результатов численных экспериментов не хуже 2%. Это слагаемое, исчезающее в случае тройных соединений, вносит заметный (до  $\sim 40\%$ ) вклад в энергию смешения  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ .

Таким образом, в данной работе рассчитана энергия смешения четверных соединений  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  с кристаллической решеткой цинковой обманки в полном диапазоне изменения состава материала. Предложена аппроксимация результатов численных экспериментов, обеспечивающая погрешность не хуже, чем 2%. Показано, что, наряду с характеристиками тройных твердых растворов, такая аппроксимация включает специфическое слагаемое, которое становится значимым только лишь в случае четверных соединений. Уточнены параметры конфигурационной дисперсии энергии смешения, необходимые для построения термодинамических функций  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ .

## Список литературы

- [1] Fukui T. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 5188.
- [2] Tsao J.Y. Materials. Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy. London: Academic Press, 1993.
- [3] Saito T, Arakawa Y. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 1701.
- [4] Takayama T, Yuri M, Itoh K, Baba T, Harris Jr, J.S. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P.1104.
- [5] Takayama T, Yuri M, Itoh K, Baba T, Harris Jr, J.S. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 2358.
- [6] Karpov S.Yu., Podolskaya N.I., Zhmakin I.A., Zhmakin A.I. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 235203.
- [7] Doppalapudi D., Basu S.N., Ludwig K.F., Moustakas Jr, T.D. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 1389.
- [8] McCluskey M.D., Romano L.T., Krusor B.S., Bour D.P., Johnson N.M., Brennan S. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 40.
- [9] Singh R., Doppalapudi D., Moustakas T.D., Romano L.T. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 1089.
- [10] Silveira E., Tabata A., Leite J.R., Trentin R., Lemos V., Frey T, As D.J., Schikora D., Lischka K. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 3602.
- [11] Hums C., Bläsing J., Dadgar A., Diez A., Hempel T., Christen J., Krost A., Lorenz K., Alves E. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 022105.
- [12] Schmult S., Siegrist T., Segrent A.M., Manfra M.J., Molnar R.J. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 021922.
- [13] Zhou L., Smith D.J., McCartney M.R., Katzer D.S., Storm D.F. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 081917.
- [14] Martin R.M. // Phys. Rev. B. 1970. V. 10. P. 4005.