

На правах рукописи

ПОДОЛЬСКАЯ Наталья Игоревна

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$ МЕТОДОМ
ПОЛЯ ВАЛЕНТНЫХ СИЛ

Специальность

01.04.10 — Физика полупроводников

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
с.н.с. А.И. Жмакин
в.н.с., ФТИ им. А.Ф.Иоффе

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
с.н.с. А.Е. Романов
в.н.с., ФТИ им. А.Ф.Иоффе
доктор физико-математических наук,
проф. В.Г. Дубровский
зав.лаб., Санкт-Петербургский
Академический университет РАН

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет

Защита состоится «15» Декабря 2011 года в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.205.02 в Физико-техническом институте
им. А.Ф. Иоффе (194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-
технического института им. А.Ф. Иоффе

Автореферат разослан «11» Ноября 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук


Л.М.Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Многокомпонентные соединения $A^{III}B^V$, в особенности нитриды III группы, являются базовыми материалами для микро- и оптоэлектроники (светоизлучающие приборы ИК, видимого и УФ спектральных диапазонов, оптоэлектроника среднего ИК диапазона, транзисторы, СВЧ-электроника и др.). Постоянное развитие технологии получения этих материалов и гетероструктур на их основе, а также расширение областей их применения требуют все более детального понимания и количественного предсказания микроструктуры и термодинамических свойств многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$. При этом, если методики структурных измерений все более и более совершенствуются, то экспериментальные исследования термодинамических свойств соединений на основе $A^{III}B^V$ базируются, как правило, на косвенных измерениях и, как следствие, точность их определения часто оказывается не отвечающей современным требованиям. В случае же нитридов большинство разработанных экспериментальных методик просто не могут быть реализованы на практике.

Основанные на первых принципах теоретические расчеты энергии смещения многокомпонентных соединений также не обеспечивают необходимой точности предсказаний. Во-первых, такие расчеты требуют анализа систем, состоящих из большого числа атомов, что выходит за пределы возможностей современных компьютеров. Во-вторых, уже сами приближения, лежащие в основе расчетов из первых принципов, вносят погрешность, нередко сравнимую по величине с предсказываемыми результатами. Тем самым, налицо нехватка надежных методик, экспериментальных и теоретических, которые можно было бы использовать для получения информации о микроструктуре и термодинамических свойствах многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$.

С другой стороны, теоретическое описание термодинамических свойств многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$ основывается преимущественно на той или иной модификации модели регулярных растворов. Такая модель хорошо описывает свойства материалов с относительно малым и умеренным рассогласованием постоянных кристаллических решеток их бинарных составляющих (например, таких как $InGaAs$ и $InGaP$), но применимость этой модели к растворам с большим рассогласованием решеток (например, $GaPSb$, $AlInN$, $BGaN$, $AlInGaN$ и др.)

все более вызывает сомнение у исследователей. Более точные модели могли бы быть разработаны, если бы не отсутствие надежной информации о зависимости энергии смешения многокомпонентных соединений от состава.

Данная диссертационная работа, нацелена на решение сформулированных выше проблем, что и определяет актуальность ее темы.

Целями данного диссертационного исследования являются:

- разработка методики теоретического анализа и предсказания термодинамических свойств многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, в том числе нитридов III группы;
- получение новой информации о микроструктуре и термодинамических свойствах многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, в том числе нитридов III группы;
- разработка адекватных моделей для описания термодинамических свойств многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, применимых к соединениям как с малым, так и с большим рассогласованием постоянных кристаллических решеток бинарных составляющих.

Основные положения, выносимые на защиту

- оптимизированная методика моделирования многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$ методом поля валентных сил позволяет предсказывать упругую энергию дисторсии кристаллической решетки с точностью $1 \div 2\%$ и разрешать тонкую структуру распределений межатомных расстояний в этих материалах при достаточно небольшом ($3000 \div 6000$) числе атомов в модельном кристалле;
- конфигурационная дисперсия энергии смешения многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, ассоциируемая с энергией дисторсии их кристаллической решетки, является основным механизмом, определяющим температурную зависимость энтальпии и энтропии смешения этих материалов;
- аппроксимация зависимости энергии смешения четверных соединений $A_x^{III}B_y^{III}C_{1-x-y}^{III}D^V$ от состава требует привлечения не только параметров взаимодействия составляющих их тройных соединений, но также

дополнительного параметра, который может быть найден моделированием методом поля валентных сил.

Научная новизна результатов диссертационного исследования состоит в

- разработке методики моделирования микроструктуры многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, основанной на методе поля валентных сил, включающей в себя проведение множественных численных экспериментов с последующей статистической обработкой их результатов;
- получении информации о микроструктуре многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, предсказывающей многомодовый характер распределения средних расстояний между атомами кристаллической подрешетки, в которой отсутствует смешение;
- разработке модели термодинамических свойств многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, учитывающей конфигурационную дисперсию их энергии смешения;
- предсказании температурной зависимости энтальпии и энтропии смешения многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, связанной с конфигурационной дисперсией их энергии смешения и оказывающей заметное влияние на спинодальный распад этих соединений.

Достоверность полученных результатов подтверждается следующим:

Использование оптимизированной методики моделирования (периодические граничные условия на всей поверхности модельных кристаллов и множественные численные эксперименты) обеспечивает точность предсказания значений энергии смешения не хуже $1 \div 2\%$, а также позволяет учесть конфигурационную составляющую энергии смешения и влияние на дисперсию энергии смешения рассогласования постоянных кристаллических решеток бинарных составляющих многокомпонентный твердый раствор $A^{III}B^V$.

Между теоретическими предсказаниями и имеющимися экспериментальными данными наблюдается хорошее согласие:

- Проведенные сравнения результатов численного моделирования микроструктуры многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$ и имеющихся результатов EXAFS (метод исследования тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей) экспериментов, позволяют сделать вывод о том, что численное моделирование в соответствии с оптимизированной методикой методом поля валентных сил позволяет с хорошей точностью предсказывать микроструктуру тройного соединения, а также позволяет разрешать тонкую структуру межатомных расстояний в полном диапазоне составов многокомпонентных твердых растворов не хуже, чем метод EXAFS.
- Сравнение полученных моделированием методом поля валентных сил значений параметра взаимодействия тройных соединений $A^{III}B^V$ и имеющихся результатов экспериментов позволяет сделать вывод о хорошем количественном и качественном согласии между ними.
- Сравнение результатов экспериментов по распаду на фазы и диаграмм состояния, рассчитанных в рамках описанной в работе новой термодинамической модели, позволяет сделать вывод о хорошем согласии между теорией и экспериментом.

Все теоретические результаты были получены в рамках единой методики для широкого круга соединений — $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$, $GaAs_xSb_{1-x}$, GaP_xSb_{1-x} , $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$, $Al_xIn_{1-x}N$, $B_xGa_{1-x}N$ и $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$.

Практическая ценность данной диссертационной работы состоит в том, что в ней

- получены в рамках единой методики теоретические значения параметров взаимодействия для широкого ряда многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$, включая кубические нитриды III группы;
- рассчитаны диаграммы состояния широкого ряда многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$ (включая кубические нитриды III группы), предсказывающие их распад на фазы;
- предложена "инженерная" модель для предсказания параметров взаимодействия многокомпонентных соединений, работающая как для соединений с малым, так и с большим рассогласованием кристаллических решеток бинарных составляющих соединения.

Личный вклад автора:

- непосредственное участие в разработке программы, использованной при выполнении диссертационного исследования для численного моделирования микроструктуры многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$ кубической модификации;
- разработка и создание программы для численного исследования термодинамических свойств многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$;
- тестирование разработанной оптимизированной методики моделирования методом поля валентных сил и ее численной реализации;
- аккумулярование и анализ имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических методов исследования микроструктуры и термодинамических свойств многокомпонентных полупроводниковых соединений, а также экспериментальных данных, использованных для верификации результатов моделирования при выполнении диссертационного исследования;
- проведение всех необходимых расчетов и вычислений, обработки и анализа полученных результатов, а также проведение верификации результатов моделирования и теоретических расчетов путем сравнения с имеющимися экспериментальными данными;
- разработка теоретической модели для описания термодинамических свойств многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$, учитывающей дисперсию энергии смещения, связанную с различием конфигураций расположения атомов в кристалле;
- разработка "инженерной" модели для предсказания значений параметров взаимодействия, работающей для соединений как с малым, так и с большим рассогласованием кристаллических решеток их бинарных составляющих.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы были доложены и обсуждались на семинарах в Учреждении Российской академии наук Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, ООО "Софт-Импакт", Санкт-Петербургском Филиале Учреждения Российской академии наук Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (СПбФ МСЦ) и Санкт-Петербургском государственном политехническом университете (ГОУ "СПбГПУ"), на российских и международных конференциях "Научно-практическая конференция союза материаловедческих обществ России. Создание материалов с заданными свойствами: методология и моделирование" (Звенигород, 2004) [1], Bulk Crystals Conference in Zakopane (Poland, 2004) [2], на IX и XI всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2007 и 2009) [3, 4], на конференции по физике и астрономии "Физика.СПб" (Санкт-Петербург, 2010) [5].

Публикации по теме диссертации

Основные результаты работы изложены в восьми научных публикациях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 198 наименований, а также одного приложения. Работа изложена на 205 страницах машинописного текста и включает в себя 56 рисунков и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновываются актуальность выбранной темы исследования, цели, новизна, отмечается научное и практическое значения полученных результатов, а также сформулирована постановка задачи.

Первая глава посвящена краткому обзору экспериментальных (**раздел 1.2**) и теоретических (**раздел 1.3**) методов исследования термодинамических свойств и микроструктуры многокомпонентных ковалентных соединений $A^{III}B^V$, как традиционных, так и включая нитриды третьей группы. На основе проведенного

обзора и вытекающих из него выводов сформулирована постановка задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** описана методика моделирования свойств многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$ методом поля валентных сил, рассмотрены и предложены решения ряда методических проблем, существующих в рамках метода поля валентных сил, к которым относятся выбор граничных условий на поверхности модельного кристалла, а также оптимальных процедуры и параметров моделирования (количество атомов и численных экспериментов). Численные эксперименты различаются между собой статистическим разбросом атомов определенного сорта в модельном кристалле многокомпонентного соединения с заданными числом атомов и составом, который связан с вероятностью их появления, определяемой мольной концентрацией элемента данного компонента.

Предложенная оптимизированная методика моделирования включает в себя, во-первых, использование периодических граничных условий по всей поверхности модельных кристаллов, что приводит к исключению вклада поверхностных атомов с незамкнутыми связями в остаточную энергию упругой дисторсии. Во-вторых, проведение многократных численных экспериментов, позволяющее получить среднее значение энергии смещения многокомпонентного соединения заданного состава, не зависящее от конфигураций расположения атомов в подрешетке со смещением. Статистическая обработка результатов множественных численных экспериментов позволяет предсказывать упругую энергию дисторсии кристаллической решетки с точностью $1 \div 2\%$ и разрешать тонкую структуру распределений межатомных расстояний в этих материалах при достаточно небольшом ($3000 \div 6000$) числе атомов в модельном кристалле.

Третья глава посвящена обсуждению данных о микроструктуре, энергии смещения и параметре взаимодействия многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$ кубической модификации, полученных методом поля валентных сил на основе описанной во второй главе методики моделирования. Проведена верификация результатов моделирования путем их сравнения с имеющимися экспериментальными данными.

В **разделе 3.1** приводятся результаты моделирования микроструктуры твердых растворов $A^{III}B^V$, наиболее часто используемых на практике и/или представляющих интерес — $InGaAs$, $InGaP$, $GaAsP$, $GaAsSb$, $GaPSb$, $InGaN$, $AlGaN$, $AlInN$, $BGaN$, а также $AlInGaN$. На примере $InGaAs$ и $InGaN$ показано, что расстояния между первыми ближайшими соседними

атомами в твердом растворе демонстрируют двухмодовый характер статистического распределения (**раздел 3.1.1**). Сравнение результатов моделирования и имеющихся экспериментальных данных, полученных методом EXAFS, показывает хорошее согласие между ними. В **разделе 3.1.2** показано, что расстояния между вторыми ближайшими соседними атомами в подрешетке со смещением компонент твердого раствора имеет одномодовый характер распределения, что находится в согласии с качественной моделью релаксации Фукуи, а также с экспериментальными данными EXAFS. В **разделе 3.1.3** продемонстрировано, что расстояния между вторыми ближайшими соседними атомами в подрешетке без смещения компонент имеют трехмодовый характер распределения. Приводятся интерпретация такой трехмодовости и объяснение расхождения с EXAFS экспериментом, в котором тонкая структура межатомных расстояний не была разрешена.

В **разделе 3.2** приведены энергия смещения и параметр взаимодействия тройных твердых растворов $A^{III}B^V$, полученные моделированием методом поля валентных сил. Сравнение имеющихся результатов экспериментов и полученных моделированием значений параметра взаимодействия демонстрирует, что их различие между собой меньше, чем разброс среди экспериментальных данных из разных источников.

В **разделе 3.3** показана энергия смещения как функция состава четверного соединения $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$, полученная моделированием.

Раздел 3.4 посвящен анализу концентрационной зависимости энергии смещения и параметра взаимодействия многокомпонентных соединений $A^{III}B^V$. Показано (**раздел 3.4.1**), что зависимость параметра взаимодействия от состава для ряда тройных соединений с существенным рассогласованием постоянных кристаллических решеток бинарных составляющих требует аппроксимации полиномом второй степени (см. рис. 1) вида:

$$W(x) = W_1 \cdot x + W_2 \cdot (1 - x) + W_3 \cdot x(1 - x). \quad (1)$$

Здесь W_1 и W_2 — параметры взаимодействия сильно обедненных растворов, то есть с $x \rightarrow 1$ и $x \rightarrow 0$, соответственно, а W_3 — параметр кривизны. Коэффициенты W_1 , W_2 и W_3 для ряда соединений вычислены на основе результатов моделирования (табл. 1).

Также продемонстрировано, что для описания концентрационной зависимости энергии смещения соединений вида $A_x^{III}B_y^{III}C_{1-x-y}^{III}D^V$ требуется привлечение дополнительного параметра, не имеющего аналогов в случае тройных твердых

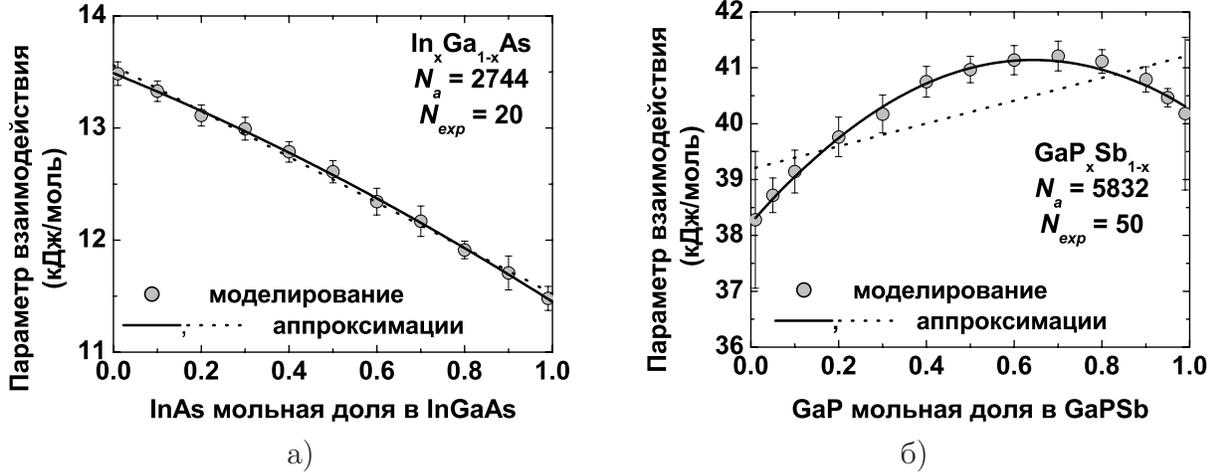


Рис. 1. Зависимости параметра взаимодействия от состава x соединений $In_xGa_{1-x}As$ и GaP_xSb_{1-x} , полученные моделированием (кружки, заполненные серым) и их аппроксимации линейной (пунктирная линия) и квадратичной (сплошная линия) зависимостями от состава. "Усы" соответствуют ширине статистического распределения энергии смещения E_m , полученной для каждого индивидуального состава твердого раствора.

растворов (раздел 3.4.2). Тем самым, для описания термодинамических свойств многокомпонентных соединений с значительным рассогласованием постоянных кристаллических решеток бинарных составляющих требуется введение моделей более высокого порядка, нежели модели регулярных (параметр взаимодействия остается постоянным во всем диапазоне составов соединения) и субрегулярных (параметр взаимодействия зависит от состава соединения как линейная функция) растворов.

В разделе 3.4.3 предложена "инженерная" аппроксимация (2), позволяющая предсказать с точностью до $\approx 10\%$ значения параметра взаимодействия как функции состава тройного твердого раствора (как с малым, так и с большим рассогласованием постоянных кристаллических решеток бинарных составляющих) в соответствии с такими параметрами соединения, как растяжение связей и изменение углов между связями (силовые константы), а также постоянные кристаллических решеток бинарных составляющих:

$$W = (\Delta a)^2 \cdot N_{av} \frac{2\alpha\beta}{\alpha + \beta} \sqrt{\frac{\beta_{ADA} + \beta_{BDB}}{2\beta}}. \quad (2)$$

Таблица 1. Аппроксимационные коэффициенты W_1 , W_2 и W_3 параметра взаимодействия как функции состава тройных соединений, а также соответствующие значения рассогласования постоянных решеток Δa (в Å и в %) соединений.

Соединение	Δa		Коэффициенты (кДж/моль)		
	Å	%	W_1	W_2	W_3
$Al_xGa_{1-x}N$	0.1316	3%	2.94	2.99	-0.03
$GaAs_xP_{1-x}$	0.2027	3.7%	4.09	4.18	0.05
$In_xGa_{1-x}As$	0.4051	7.2%	11.45	13.49	0.45
$In_xGa_{1-x}P$	0.4182	7.7%	14.12	17.11	0.89
$GaAs_xSb_{1-x}$	0.4427	7.8%	17.97	17.47	1.15
$In_xGa_{1-x}N$	0.478	9.6%	24.58	33.87	3.64
GaP_xSb_{1-x}	0.6454	11.8%	40.26	38.22	7.11
$Al_xIn_{1-x}N$	0.6096	14%	54.78	40.25	10.07
$B_xGa_{1-x}N$	0.8853	24.5%	264.6	188.16	136.69

Здесь

$$\alpha = \alpha_{AD} \cdot (1 - x) + \alpha_{BD} \cdot x \quad \text{и} \quad \beta = \beta_{ADA} \cdot x + \beta_{BDB} \cdot (1 - x), \quad (3)$$

Δa есть рассогласование постоянных решеток бинарных составляющих (AD и BD) тройной твердый раствор, α_{AD} и α_{BD} — силовые константы, характеризующие растяжение связей в бинарных соединениях AD и BD , β_{ADA} и β_{BDB} — силовые константы, характеризующие изменение угла между связями в бинарных соединениях AD и BD , N_{av} — число Авогадро. На рис. 2 показаны результаты моделирования и аппроксимация параметра взаимодействия в соответствии с (2) как функции состава соединений $In_xGa_{1-x}As$ и $B_xGa_{1-x}N$.

В **четвертой главе** предложена новая модель, разработанная для описания термодинамических свойств многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$, включая нитриды III группы. На основе предложенной модели и результатов моделирования методом поля валентных сил рассчитаны фазовые диаграммы рассмотренных ранее многокомпонентных соединений. Проведена верификация рассчитанных фазовых диаграмм путем их сравнения с имеющимися экспериментальными данными.

В **разделе 4.1** описана модель, разработанная для описания термодинамических свойств многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$, учитывающая дисперсию энергии смешения, связанную с различными конфигурациями расположения атомов в кристалле. В разделе приводится вывод и

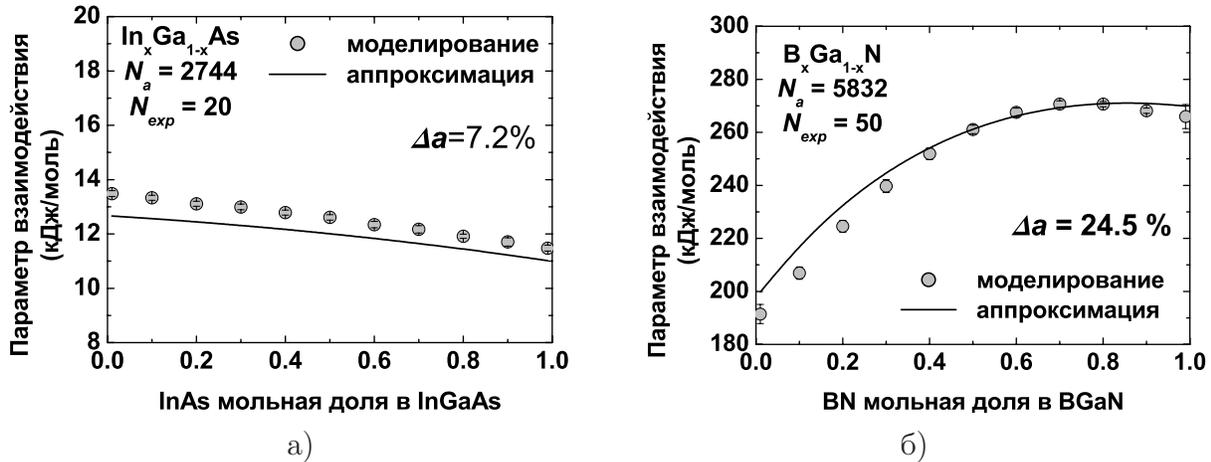


Рис. 2. Зависимости параметра взаимодействия от состава x соединений $In_xGa_{1-x}As$ (а) и $B_xGa_{1-x}N$ (б), полученные моделированием (кружки, заполненные серым) и их аппроксимации, вычисленные в соответствии с (2). "Усы" соответствуют ширине распределения энергии смешения E_m , полученной для каждого индивидуального состава твердого раствора.

анализ выражений для свободной энергии Гиббса, энтальпии смешения и энтропии смешения тройного твердого раствора с учетом конфигурационной дисперсии энергии смешения. Особенностью выражений для энтальпии и энтропии смешения является их температурная зависимость, обусловленная конфигурационной дисперсией энергии смешения и учетом того факта, что низкоэнергетические конфигурации обеспечивают больший вклад в свободную энергию твердого раствора, чем высокоэнергетические. При высоких температурах отличие этих вкладов друг от друга для различных конфигураций атомов становится менее значимым, что приводит к пренебрежению малым значением дополнительного температурного члена в выражении для свободной энергии. Также показано, что рассогласование постоянных решеток бинарных составляющих многокомпонентные соединения оказывает существенное влияние на дисперсию энергии смешения — в случае малого рассогласования постоянных решеток изменение ширины распределения Гаусса с ростом числа молекул в модельном кристалле заметно меньше, чем в случае значительного рассогласования.

В разделе 4.2 описана методика вычисления диаграмм состояния тройных твердых растворов $A^{III}B^V$ в соответствии с изложенной в разделе 4.2 новой термодинамической моделью. Приведены выражения для химических потенциалов и их производных, необходимые для расчета кривых спинодали и бинодали. Показаны зоны несмешиваемости широкого круга соединений ($Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$,

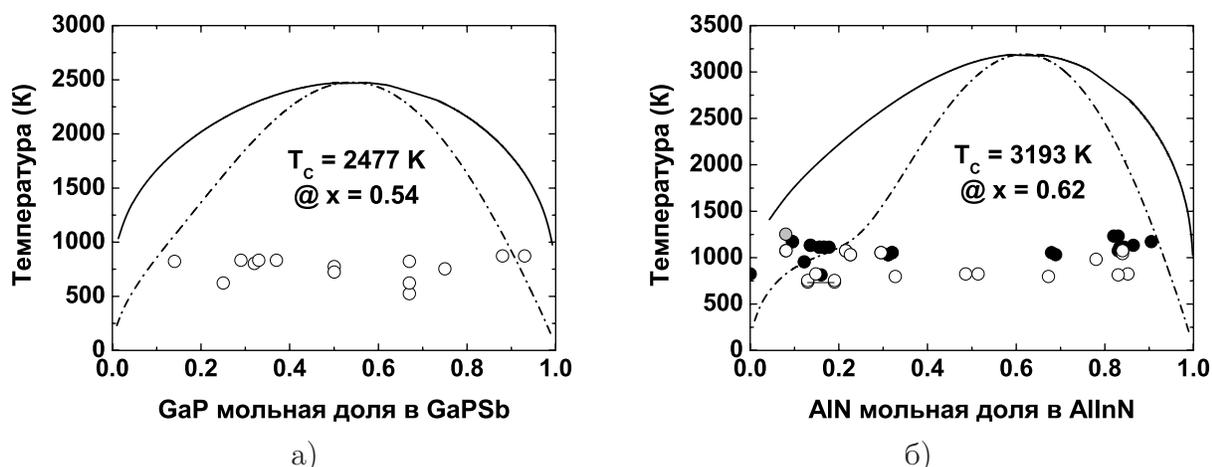


Рис. 3. Фазовые диаграммы тройных соединений GaP_xSb_{1-x} и $Al_xIn_{1-x}N$, вычисленные в соответствии с методикой, изложенной в разделе 4.1, а также результаты экспериментов [1]-[7]. Условные обозначения: черные кружки — стабильная фаза; кружки, заполненные белым — нестабильная фаза; кружки, заполненные серым соответствуют либо метастабильной фазе, либо возможен переход в одну из фаз путем изменения условий роста материала; сплошная линия — бинадаль; штрихпунктирная линия — спинодаль. Также приводятся значение критической температуры T_c и соответствующий ей состав соединения x_c .

$Al_xIn_{1-x}N$, $B_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$, $GaAs_xSb_{1-x}$ и GaP_xSb_{1-x}), которые были вычислены в рамках двух моделей: а) новой термодинамической модели, учитывающей конфигурационную дисперсию энергии смешения и квадратичную зависимость параметра взаимодействия от состава и б) модели регулярных растворов. Показано, что поведение спинодалей и бинадалей, полученных в рамках этих двух моделей, может существенно различаться как количественно, так и качественно. В частности, значения критической температуры могут иметь различия вплоть до 6% (для $AlInN$) и 15% (для $BGaN$). В разделе также предложена аппроксимация обнаруженной зависимости критической температуры от рассогласования постоянных кристаллических решеток бинарных составляющих тройные соединения (как нитридные, так и традиционные).

Сравнение результатов экспериментов с предсказываемыми в рамках новой термодинамической модели зонами несмешиваемости показало хорошее согласие между ними (см., к примеру, рис. 3).

В **Заключении** суммированы основные результаты и выводы.

В **Приложении** приводятся таблицы с экспериментальными данными, использованными при выполнении диссертационного исследования.

Список использованных источников:

- [1] E.K.Muller and J.L.Richards, JAP **35**(4) 1233(1964)
- [2] M.J.Jou, Y.T.Cherng, H.R.Jen, and G.B.Stringfellow, APL **52** 549(1988)
- [3] A.Gadanecz, J.Blasing, A.Dadgar, C.Hums and A.Krost, APL **90** 221906(2007)
- [4] C.Hums, J.Blasing, A.Dadgar, A.Diez, T.Hempel, J.Christen, A.Krost, K.Lorenz, E.Alves, APL **90** 022105(2007)
- [5] S.Schmult, T.Siegrist, A.M.Sergent, M.J.Manfra, and R.J.Molnar, APL **90** 21922(2007)
- [6] L.Zhou, D.J.Smith, M.R.McCartney, D.S.Katzer, and D.F.Storm, APL **90** 081917(2007)
- [7] T.S.Oh, and J.O.Kim, H.Jeong, Y.S.Lee, S.Nagarajan, K.Y.Lim, C.-H.Hong, and E.-K.Suh, J.Phys.D:Appl.Phys. **41** 095402(2008)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложены решения ряда методических проблем, существующих в рамках метода поля валентных сил, к которым относятся выбор граничных условий на поверхности модельного кристалла и определение нужного количества статистически независимых выборок.
 - (а) Показано, что периодические граничные условия, использованные на поверхности модельного кристалла, приводят к исключению вклада поверхностных атомов с незамкнутыми связями в остаточную энергию упругой дисторсии.
 - (б) Предложена методика многократных численных экспериментов, обеспечивающая статистическую независимость распределения атомов в подрешетке со смешением компонент твердого раствора и позволяющая получить среднее значение энергии смешения, не зависящее от конфигураций расположения атомов в кристаллической решетке, при относительно малом числе атомов в модельном кристалле.

- (в) Определены оптимальные параметры моделирования — число атомов в модельном кристалле и количество численных экспериментов. На примере $In_xGa_{1-x}N$ показано, что использование оптимальных параметров при моделировании обеспечивает точность определения энергии смещения многокомпонентного соединения до $\approx 1\%$, а также позволяет разрешить ее конфигурационную дисперсию.
2. Методом поля валентных сил проведено моделирование широкого круга традиционных и нитридных тройных соединений кубической модификации, а также четверных твердых растворов $AlInGaN$:
- (а) Показано, что распределения расстояний между первыми ближайшими соседними атомами в твердом растворе демонстрируют двухмодовость. Сравнение результатов моделирования и имеющихся экспериментальных данных, полученных методом EXAFS, показывает хорошее согласие между ними.
- (б) Показано, что статистические распределения расстояний между вторыми ближайшими соседними атомами в подрешетке со смещением атомов носят одномодовый характер, что находится в согласии с качественной моделью релаксации Фукуи, а также с экспериментальными данными EXAFS.
- (в) Обнаружено, что статистические распределения расстояний между вторыми ближайшими соседними атомами в подрешетке без смещения атомов имеют трехмодовый характер. Приведены интерпретация такой трехмодовости распределений и объяснение расхождения результатов моделирования с экспериментальными данными EXAFS, при получении которых тонкая структура межатомных расстояний не была разрешена.
- (г) Показано, что зависимость параметра взаимодействия от состава некоторых тройных соединений требует аппроксимации полиномом второй степени. Как следствие, для описания термодинамических свойств таких многокомпонентных соединений требуется введение моделей более высокого порядка, нежели модель субрегулярных растворов. Сравнение с результатами экспериментов полученных моделированием значений параметра взаимодействия демонстрирует, что их различие между собой меньше, чем разброс самих экспериментальных данных.
- (д) С помощью моделирования получена зависимость энергии смещения $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ от состава соединения. Показано, что для описания

концентрационной зависимости энергии смешения соединений вида $A_x^{III}B_y^{III}C_{1-x-y}^{III}D^V$ требуется привлечение дополнительного параметра, не имеющего аналогов в случае тройных твердых растворов.

3. Предложена "инженерная" модель, позволяющая предсказать значения параметра взаимодействия тройного твердого раствора во всем диапазоне изменения состава, исходя из таких его параметров, как постоянные кристаллических решеток и силовые константы бинарных составляющих соединения.
4. Предложена новая модель для описания термодинамических свойств многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$, учитывающая дисперсию энергии смешения, связанную с различными конфигурациями расположения атомов в кристалле. Модель применима к соединениям как с малым, так и с большим рассогласованием постоянных решеток бинарных составляющих.
5. В рамках предложенной в работе термодинамической модели показано, что энергия смешения и энтальпия смешения становятся температурнозависимыми, природа чего связана с неэквивалентностью вкладов низко- и высокоэнергетических конфигураций в термодинамический потенциал соединения. Это позволяет объяснить температурную зависимость параметра взаимодействия, наблюдаемую в некоторых экспериментах.
6. На основе предложенной термодинамической модели рассчитаны фазовые диаграммы тройных соединений $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$, $Al_xIn_{1-x}N$, $B_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$, $GaAs_xSb_{1-x}$ и GaP_xSb_{1-x} . Сравнение имеющихся результатов экспериментов с предсказываемыми в рамках новой термодинамической модели зонами несмешиваемости показало хорошее согласие между ними.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

- [1] Н.И.Подольская, И.А.Жмакин, С.Ю.Карпов. Моделирование термодинамических свойств многокомпонентных полупроводников $A^{III}B^V$ методом поля валентных сил, в тезисах "Научно-практическая конференция союза материаловедческих обществ России. Создание материалов с заданными свойствами: методология и моделирование", Звенигород, 22-26 Ноября 2004
- [2] V.F.Mymrin, K.A.Bulashevich, N.I.Podolskaya, and S.Yu.Karpov, "Bandgap engineering of electronic and optoelectronic devices on the native AlN and GaN substrates", Program and abstract book, Bulk Crystals Conference in Zakopane, Poland, 2004
- [3] Н.И.Подольская и А.И.Жмакин. Энергия смешения соединений $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$, тезисы IX всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, стр.10, 3-7 Декабря 2007
- [4] Н.И.Подольская и А.И.Жмакин. Фазовые диаграммы четверных соединений $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$, тезисы XI всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, стр.3, Санкт-Петербург, 30 Ноября - 4 Декабря 2009
- [5] Н.И.Подольская и А.И.Жмакин. Фазовые диаграммы четверных соединений $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$, тезисы Конференции по физике и астрономии "Физика.СПб", стр.27, Санкт-Петербург, 27-28 Октября 2010
- [6] S.Yu.Karpov, N.I.Podolskaya, I.A.Zhmakin, A.I.Zhmakin. A statistical model of group-III nitride ternary compounds, Phys. Rev. B, v.70, p.235203 (2004)
- [7] V.F.Mymrin, K.A.Bulashevich, N.I.Podolskaya, S.Yu.Karpov. Bandgap engineering of electronic and optoelectronic devices on native AlN and GaN substrates: a modelling insight, J. Cryst. Growth, v.281(1), pp.115-124 (2005)
- [8] Н.И. Подольская, С.Ю. Карпов и А.И. Жмакин. Энергия смешения соединений $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$, Письма в Журнал Технической Физики, 34(9) (2008), pp.17-23.