

06.5;13.1

Термодинамическая стабильность твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

© С.А. Кукушкин¹, А.В. Осипов^{2,¶}¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: andrey.v.osipov@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 мая 2021 г.

В окончательной редакции 20 июня 2021 г.

Принято к публикации 2 июля 2021 г.

Выполнен теоретико-групповой анализ твердых растворов нитридов индия и галлия $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) и найдены все основные группы симметрии для данных растворов с составом x , представимым в виде рациональной дроби. Методом функционала плотности рассчитаны термодинамические потенциалы основных фаз. Показано, что при малых и больших x , т.е. при $0 < x < 0.2$ и $0.8 < x < 1$, имеется большое количество моноклинных фаз Pm и $P2_1$, которые являются стабильными по отношению к распаду на InN и GaN при комнатной температуре. В интервале $0.2 < x < 0.8$ имеются лишь две стабильные орторомбические фазы $Cmc2_1$ с составами $x = 1/3$ и $2/3$. Рассчитаны все основные геометрические и термодинамические свойства различных фаз $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Установлено, что стабильность эпитаксиальных пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ повышается при росте на InN и уменьшается при росте на GaN .

Ключевые слова: метод функционала плотности, полупроводники, твердые растворы, гетероструктуры.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.19.51516.18879

Твердые растворы нитридов индия и галлия $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ активно изучаются в последние годы в связи с разнообразными приложениями этих материалов в опто- и микроэлектронике [1]. В частности, можно подбирать желаемую ширину прямой запрещенной зоны $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: от 3.4 eV ($x = 0$) до 0.8 eV ($x = 1$). Именно поэтому данные растворы широко используются в активных зонах полупроводниковых устройств в качестве квантовых ям или квантовых нитей. Например, в активной зоне светодиода на основе GaN , выращенного на гибридной подложке SiC/Si , использовались именно квантовые ямы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, разделенные барьерными слоями GaN [2]. Актуальным является также использование твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в квантовых точках для лазерных диодов и приборов квантовой криптографии [3].

Для ряда приложений очень важно получать стабильные структуры $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, которые не распадались бы на InN и GaN . В настоящее время нет ясности в вопросе устойчивости растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Различные методы получения слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на разных подложках приводят к противоречивым результатам. С одной стороны, простейшие теоретические модели с хаотическим растворением InN в GaN и наоборот показывают распад при низких температурах на InN и GaN [4]. Некоторые эксперименты подтверждают данный вывод (по крайней мере при $x > 0.20$) [5]. С другой стороны, имеется ряд экспериментальных работ по низкотемпературному росту $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, в которых наблюдается устойчивость данных растворов по отношению к распаду на InN и GaN при любых $0 < x < 1$ [6]. Одно из возможных объяснений данного противоречия состоит в том, что имеется огромное количество различных фаз $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,

обладающих различной симметрией и различной стабильностью. Кроме того, упругие напряжения играют очень важную роль в этом вопросе [7].

Следует отметить, что многие свойства $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, такие как плотность, ширина запрещенной зоны, внутренняя энергия, существенно зависят от симметрии кристаллического раствора, что в настоящее время совершенно не изучено. Некоторые группы симметрии $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ более выгодны, некоторые менее выгодны, что не учитывается в моделях с хаотическим растворением атомов. Цель настоящей работы — впервые выполнить теоретико-групповой анализ твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и найти все основные группы симметрии для данных растворов с составом x , представимым в виде рациональной дроби, а также исследовать термодинамическую стабильность наиболее выгодных фаз.

Для нахождения энергии каждой конфигурации атомов в настоящей работе применяется метод функционала плотности [8]. Обменно-корреляционное взаимодействие вычисляется в рамках разработанного недавно метафункционала SCAN [9], который дает существенно лучшие результаты как по геометрии, так и по энергии по сравнению с любым обобщенно-градиентным приближением GGA [9]. Во всех расчетах, которые выполнялись с помощью Medea-Vasp [10], применялись одинаковые параметры, а именно псевдопотенциалы, использующие метод проекционных присоединенных волн (PAW) [10], энергия обрезания 520 eV. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка k -точек, генерируемая по схеме Монхорста–Пака, расстояние между точками соответствует 0.25 \AA^{-1} . Расчет плотности фононных состояний и термодинамических функций проводился с использованием функционала PBE [11].

Таблица 1. Значения энергий фаз $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при $x = 1/4$ на одну структурную единицу InGa_3N_4 , отсчитанные от энергии $E_{\text{InN}} + 3E_{\text{GaN}}$, т.е. от энергии системы, распавшейся на InN и GaN , а также плотность этих фаз

Параметр	$Pmn2_1$	$Pmc2_1$	$P6_3$	$P2_1$	$P6_3mc$	Pc	$Cmc2_1$	Pm	Cc	$P1$	Cm	$P3m1$
E_{el} , eV	0.13	0.18	0.19	0.20	0.22	0.26	0.29	0.35	0.36	0.40	0.41	0.48
ρ , g/cm ³	6.43	6.43	6.43	6.43	6.41	6.42	6.40	6.40	6.41	6.40	6.40	6.39

Таблица 2. Наиболее выгодные фазы твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ для каждого состава x , электронные энергии расслоения на один атом и температура расслоения T_c , выше которой раствор стабилен

Фаза	x												
	1/12	1/8	1/6	1/5	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4	4/5	5/6	7/8	11/12
E_{el} , kJ/mol	Pm	Pm	$P2_1$	$P2_1$	$Pmn2_1$	$Cmc2_1$	$Pmc2_1$	$Cmc2_1$	$Pmn2_1$	$P2_1$	$P2_1$	Pm	Pm
T_c , K	1.1	1.6	1.9	1.3	1.6	1.1	3.1	1.0	1.2	1.2	1.7	1.5	1.0
	50	90	220	180	360	220	2500	260	360	250	290	200	150

Для проведения теоретико-группового анализа выбрали несколько различных суперъячеек гексагонального GaN , а именно $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 2$, $4 \times 4 \times 1$, $5 \times 5 \times 1$, $6 \times 6 \times 1$. Затем некоторое число атомов Ga замещалось атомами In всеми возможными способами и находились соответствующие группы симметрии. Для получения растворов с $0.5 < x < 1$, наоборот, атомами Ga замещались атомы In в суперъячейках гексагонального InN . Таким образом был получен набор всех возможных для данного набора суперъячеек групп симметрии различных фаз $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ для $x = 1/12, 1/8, 1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 4/5, 5/6, 7/8, 11/12$. Следует подчеркнуть, что имеется большое количество различных фаз с одной и той же группой симметрии, но с различными ячейками. Расчеты, выполненные методом функционала плотности с указанными параметрами, показали, что практически всегда наименьшая энергия электронов отвечает той ячейке, которая содержит наименьшее количество асимметричных атомов. Поэтому в настоящей работе для любой группы симметрии всегда выбиралась ячейка с наименьшим количеством асимметричных атомов.

Методом функционала плотности были рассчитаны конфигурации атомов, отвечающие минимуму электронной энергии для каждого случая, т.е. выполнена оптимизация геометрии ячеек раствора для каждой группы симметрии при всех указанных значениях x . Самое большое разнообразие групп симметрии фаз $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ достигается при $x = 1/4$ и $3/4$. В качестве примера в табл. 1 приведены значения электронной энергии фаз E_{el} для каждой группы симметрии при $x = 1/4$. Энергия приводится на одну структурную единицу, т.е. на InGa_3N_4 , выражена в eV и отсчитывается от величины энергии $E_{\text{InN}} + 3E_{\text{GaN}}$. Приведены также значения плотности каждой фазы. Можно видеть общую тенденцию для растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: чем больше плотность раствора, тем он стабильнее, и наоборот. В табл. 2

приведены результаты расчетов электронных энергий наиболее выгодных фаз во всем диапазоне x . Энергия вновь отсчитывается от энергии расслоившейся системы и делится на число атомов в структурной единице (оно разное при различных x), т.е. энергия теперь выражается в kJ/mol. Из данных табл. 1 и 2 видно, что даже самые выгодные фазы имеют энергию электронов, большую, чем система, расслоившаяся на InN и GaN . Поэтому создается впечатление, что твердый раствор $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ всегда расслаивается на InN и GaN . Однако учет энергии колебаний решетки, особенно при высоких температурах T , изменяет этот вывод на противоположный.

Хорошо известно, что для анализа стабильности фаз необходимо рассчитать термодинамический потенциал Гиббса G [12], в который энергия электронов E_{el} , рассчитываемая методом функционала плотности, входит лишь как составная часть

$$G(T) = E_{el} + F_{vib}(T) + PV. \quad (1)$$

Здесь P — давление, V — объем системы, F_{vib} — часть свободной энергии, отвечающая за колебания кристаллической решетки, которая включает в себя энергию колебаний при $T = 0$. В гармоническом приближении величина F_{vib} равна [12]:

$$F_{vib} = \int g(\omega) \left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right) \right] d\omega, \quad (2)$$

где $g(\omega)$ — нормированная плотность фононных состояний, которая может быть вычислена в рамках метода функционала плотности [8,12]. Если давление P равно атмосферному, то слагаемым PV в выражении (1) можно пренебречь. Однако если либо $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, либо GaN или InN испытывают упругие напряжения порядка 0.1 GPa или более, то вклад упругих напряжений в потенциал G может быть существенным. В настоящей работе упругие напряжения не учитываются. Из (1)

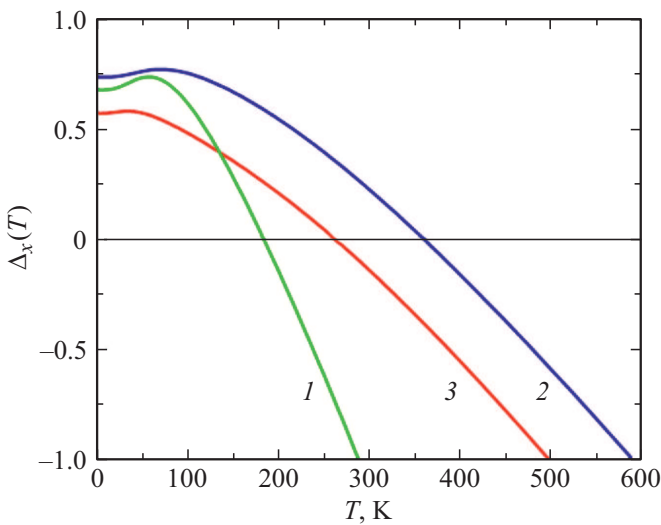


Рис. 1. Зависимость от температуры разности потенциалов Гиббса твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и потенциалов Гиббса GaN и InN, взятых с соответствующим весом. 1 — фаза $P2_1$ состава $x = 1/5$, 2 — фаза $Pm\bar{2}_1$ состава $x = 1/4$, 3 — фаза $Cmc2_1$ состава $x = 2/3$.

следует, что эпитаксиальные пленки твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ будут более стабильными, если они выращены на подложке InN, и менее стабильными, если они выращены на GaN.

По формулам (1), (2) были вычислены термодинамические потенциалы всех фаз, перечисленных в табл. 2. Найденные температурные зависимости были сопоставлены с термодинамическими потенциалами GaN и InN. На рис. 1 для разных x приведены зависимости от температуры T разности Δ_x потенциалов Гиббса $G_x(T)$

твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и потенциалов Гиббса GaN и InN, взятых с соответствующим весом:

$$\Delta_x(T) = G_x(T) - xG_{\text{InN}}(T) - (1-x)G_{\text{GaN}}(T). \quad (3)$$

Приведенные зависимости характерны для любого x , т.е. для любого x существует критическая температура распада T_c , ниже которой $\Delta_x > 0$ и твердый раствор распадается на GaN и InN, а выше которой $\Delta_x < 0$ и раствор устойчив. Найденные значения T_c также приведены в табл. 2. Конкретные значения T_c определяются электронной энергией E_{el} и плотностью фоновых состояний $g(\omega)$, которые в свою очередь зависят от группы симметрии твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Зависимость $g(\omega)$ для некоторых стабильных при комнатной температуре фаз приведена на рис. 2. На рис. 3 изображены конфигурации самой стабильной (орторомбическая $Cmc2_1$) и самой нестабильной (моноклинная Cm) фаз для состава $x = 1/3$.

Итак, на основе расчетов, выполненных методом функционала плотности, можно сделать следующие выводы. Учет колебательных степеней свободы, зависящих от группы симметрии, в значительной степени определяет термодинамическую стабильность твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. При комнатной температуре стабильным является большое количество наиболее выгодных конфигураций с $0 < x < 0.2$ и $0.8 < x < 1$, отвечающих различным моноклинным фазам, прежде всего Pm и $P2_1$. В центральном интервале $0.2 < x < 0.8$ найдены лишь две стабильные орторомбические фазы $Cmc2_1$ с $x = 1/3$ и $2/3$. Самым неустойчивым из всех является состав с $x = 1/2$, что связано со слишком высоким значением электронной энергии. Упругие напряжения порядка 0.1 GPa и более могут существенно изменить стабильность фаз $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, так как типичные значения

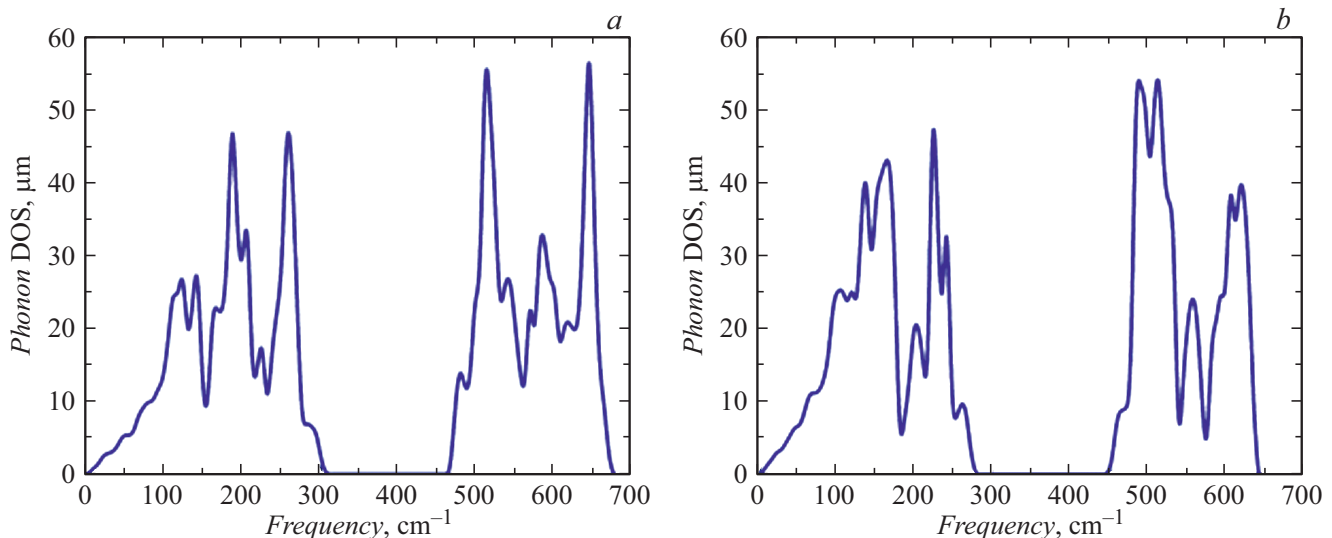


Рис. 2. Зависимость нормированной плотности фоновых состояний от частоты колебаний решетки, рассчитанная методом функционала плотности. *a* — фаза $Cmc2_1$ состава $x = 1/3$, *b* — фаза $Cmc2_1$ состава $x = 2/3$.

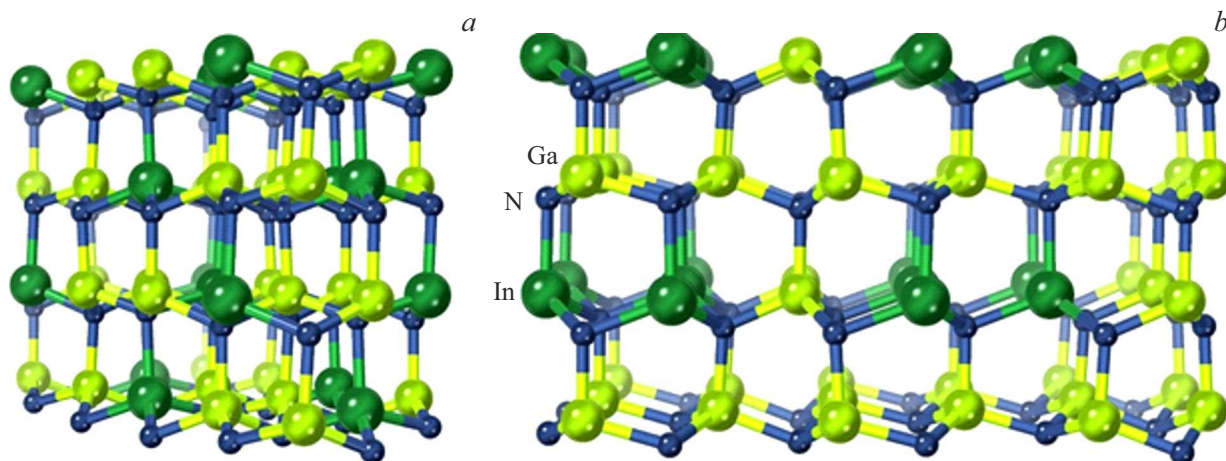


Рис. 3. Самая стабильная (а) и самая нестабильная (b) при комнатной температуре конфигурации атомов твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ состава $x = 1/3$. а — орторомбическая фаза $Cmc2_1$ ($a = 9.90 \text{ \AA}$, $b = 5.71 \text{ \AA}$, $c = 5.33 \text{ \AA}$, $\rho = 6.53 \text{ g/cm}^3$), b — моноклинная фаза Cm ($a = 17.19 \text{ \AA}$, $b = 3.29 \text{ \AA}$, $c = 5.38 \text{ \AA}$, $\beta = 90.09^\circ$, $\rho = 6.47 \text{ g/cm}^3$). Разница между энергиями двух фаз составляет 4.5 kJ/mol.

разности термодинамических потенциалов имеют порядок 1 kJ/mol.

Финансирование работы

С.А. Кукушкин выполнял свою часть работы в рамках гранта РФФ № 19-72-30004. А.В. Осипов выполнял свою часть работы при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГУП ИПМаш РАН по контракту № FFNF-2021-0001.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Wu, S. Chen, A. Seeds, H. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 363001 (2015). DOI: 10.1088/0022-3727/48/36/363001
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Г. Жуков, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, М.А. Синецких, М.М. Рожавская, А.Ф. Цацунчиков, С.И. Трошков, Н.А. Феоктистов, *Письма в ЖТФ*, **38** (6), 90 (2012).
- [3] C. Tessarek, S. Figge, T. Aschenbrenner, S. Bley, A. Rosenauer, M. Seyfried, J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski, D. Hommel, *Phys. Rev. B*, **83**, 115316 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.115316
- [4] I. Ho, G.B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2701 (1996). DOI: 10.1063/1.117683
- [5] E.L. Piner, N.A. El-Masry, S.X. Liu, S.M. Bedair, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **482**, 125 (1998).
- [6] T. Kuykendall, Ph. Ulrich, Sh. Aloni, P. Yang, *Nature Mater.*, **6**, 951 (2007). DOI: 10.1038/nmat2037
- [7] S.Yu. Karpov, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 16 (1998). DOI: 10.1557/S1092578300000880
- [8] T. Tsuneda, *Density functional theory in quantum chemistry* (Springer, Tokio, 2014).

- [9] J. Sun, A. Ruzsinszky, J.P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 036402 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.036402
- [10] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [12] C. Lee, X. Gonze, *Phys. Rev. B*, **51**, 8610 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevB.51.8610