УДК 539.143

© 2002р. О.В. Возний, В.Г. Дейбук, С.В.Мельничук

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

ПРИЧИНИ ВИНИКНЕННЯ ПРОГИНУ В КОМПОЗИЦІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЯХ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ III-НІТРИДІВ

Методом модельного псевдопотенціалу розраховано зонну структуру GaN, AlN, InN і їх твердих розчинів. Розглянуто вплив позиційного та композиційного безпорядку на прогин залежностей E_g від складу сплаву.

Using the model pseudopotential method the band structures of GaN, AlN, InN and their alloys were calculated. The effect of positional and compositional disorder on energy gap bowing is calculated.

Нітриди утворюють специфічну підгрупу III-V сполук, яка характеризується високою іонністю, дуже короткою довжиною зв'язків, малою стискуваністю і високою термічною провідністю. Ці властивості роблять їх ідеальними матеріалами для конструювання світловипромінюючих пристроїв блакитного – ультрафіолетового діапазону та потужних високочастотних транзисторів. Синтезуючи твердий розчин певного складу, можна підібрати ширину забороненої зони в області від 1,8 до 6,2 еВ. При створенні лазерів на основі квантових структур GaN/InN та AlN/GaN дуже проблематично створити якісні гетеропереходи [1], оскільки неузгодженість сталих граток шарів чистих компонентів досягає 10%, внаслідок чого виникають дислокації невідповідності, які призводять до погіршення якості приладу і його швидкої деградації. Створення потрійних твердих розчинів III-нітридів дозволяє отримати матеріали не тільки з заданою шириною забороненої зони, а і з потрібною сталою гратки. Для знаходження складу такого потрійного твердого розчину необхідна теоретична модель, яка б дозволяла правильно прогнозувати властивості твердого розчину в залежності від його композиційного складу. Задача ускладнюється тим, що залежності ширини забороненої зони від складу розчину – нелінійні.

Метод псевдопотенціалу – один із найбільш надійних при дослідженні електронних властивостей напівпровідникових матеріалів, оскільки він точно описує поведінку валентних електронів, які і визначають фізичні та хімічні властивості матеріалу. В залежності від вибору потенціалу взаємодії електронів з остовами атомів існує декілька різновидів даного методу.

Емпіричний псевдопотенціал задається лише значеннями у 3-4 точках оберненого простору, які підбираються так, щоб правильно описати певні властивості матеріалу. Основний недолік такого методу – неможливість використання псевдопотенціалів окремих атомів, отриманих для одних сполук в інших сполуках, а також складність їх підбору для низькосиметричних кристалічних структур.

Псевдопотенціал "з перших принципів" дає можливість без підгоночних параметрів знайти потенціал атома, який можна використовувати у будь-яких сполуках. Але розрахунки цим методом значно ускладнюються, оскільки для цього необхідно проводити самоузгоджені розрахунки з урахуванням кулонівської та обмінно-кореляційної взаємодії між електронами, які характеризують локальне оточення атома. Крім того, цей метод добре описує лише стани електронів у валентній зоні і занижує значення ширини забороненої зони, оскільки досі не розроблено методики точного визначення обмінно-кореляційної частини потенціалу.

У наших розрахунках ми використовували функціональну форму для псевдопотенціалу [2], яка є неперервною функцією в оберненому просторі і залежною від деформації ε. Хоча можна побудувати незалежні від деформацій псевдопотенціали, які б давали добру зонну структуру в стані рівноваги (наприклад, для об'ємних кристалів), ці псевдопотенціали не описують адекватно ситуацій, коли система деформується по відношенню до ідеальної структури, оскільки вони не

Таблиця 1. Параметри атомних псевдопотенціалів (в атомних одиницях)

Атом	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
Ga у GaN	4,78	1,78	1,002	0,21	2,2
N у GaN	0,24	5,94	9,991	0,032	
Al у AlN	5,87	1,72	9,978	0,28	-9
N у AlN	0,42	5,5	9,991	0,047	
In у InN	8,83	1,2	1,001	0,26	-1
N у InN	0,25	5,5	9,991	0,036	

містять ніякої залежності від локального атомного оточення, яке б описувало зміну псевдопотенціалу за рахунок деформації. Цей недолік не виникає в самоузгоджених екранованих потенціалах, оскільки вони розраховуються з перерозподілу заряду при деформації. Ми моделюємо залежність від ε, використовуючи слід тензора деформацій Tr(ε), щоб описати зміни у атомному оточенні. Функціональна форма, обрана нами, така [2]:

$$V_\alpha(k) = a_{0\alpha}\frac{(k^2 - a_{1\alpha})}{a_{2\alpha}e^{a_{3\alpha}k^2} - 1}\left[1 + a_{4\alpha}\,\mathrm{Tr}(\varepsilon)\right], \quad (1)$$

де $a_{i\alpha}$ (i=0,1,2,3,4) – параметри, які потрібно підібрати. Було показано, що такі псевдопотенціали дають надійні результати для деформованих III-V систем, де залежність від напружень відіграє вирішальну роль: невпорядковані сплави, напружені надгратки і квантові точки [3].

Насамперед параметри a_i знаходились з процедури апроксимації нормо-зберігаючих псевдопотенціалів "з перших принципів" Хаммана [4], потім вони модифікувалися так, щоб отримати правильні значення деформаційних потенціалів і узгодження з експериментальними оптичними властивостями. Остаточні значення параметрів a_i наведені в таблиці 1.

Зонна структура знаходилася з розв'язку секулярного рівняння [5]:

$$\det\{H_{GG'}(k) - E_n(k)\delta_{GG'}\} = 0, \quad (2)$$

де

$$H_{GG'}(k) = \frac{\hbar^2}{2m}(k+G)^2\delta_{GG'} + V^S(|G-G'|)S^S(G-G') + iV^A(|G-G'|)S^A(G-G'), \quad (3)$$

а S^S, S^A – структурні фактори, які для бінарних сполук структури вюрциту задаються так:

$$S^S(G)=\cos[2\pi(l/6+m/6+n/4)]\cos(\pi nu),$$
$$S^A(G)=\cos[2\pi(l/6+m/6+n/4)]\sin(\pi nu). \quad (4)$$

Для бінарних сполук типу AN симетричний і антисиметричний псевдопотенціальні формфактори визначаються через формфактори окремих атомів сполуки:

$$V^S(G) = [V_A(G) + V_N(G)]/2,$$
$$V^A(G) = [V_A(G) - V_N(G)]/2. \quad (5)$$

Спін-орбітальна взаємодія не враховувалася внаслідок легкості вихідних елементів. Постійні граток бралися такі, що дорівнювали експериментальним [6]. Розмір секулярної матриці брався рівним 185.

Зона Брілюена структури вюрциту зображена на рис.1. Розраховані нами зонні структури зображені на рис.2-4.

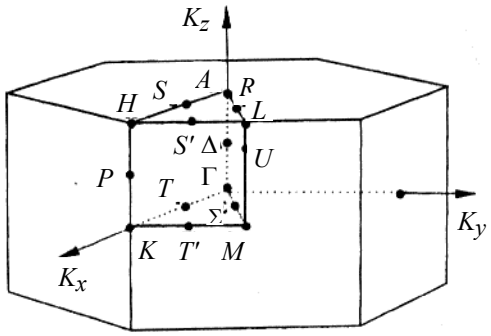

Рис.1. Зона Брілюена структури вюрциту з указаною незвідною частиною і високосиметричними точками

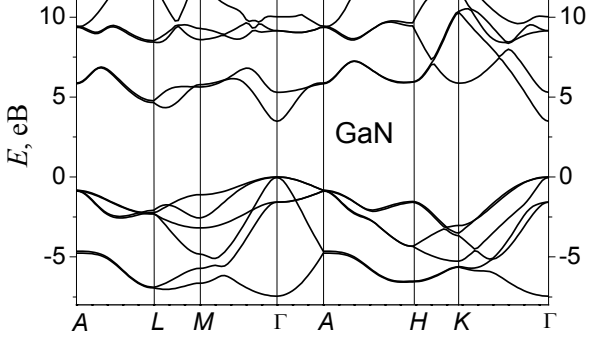

Рис.2. Зонна структура GaN.

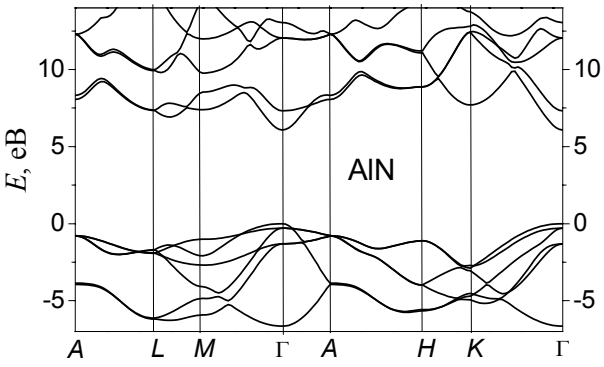

Рис.3. Зонна структура AlN.

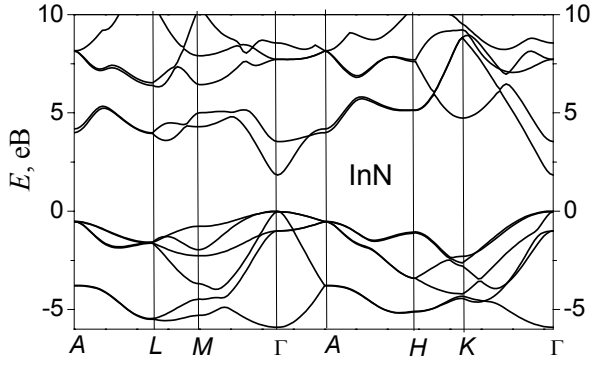

Рис.4. Зонна структура InN.

Для отримання зонної структури твердих розчинів, ми використовували наближення віртуального кристала. Згідно з правилом Вегарда та наближенням віртуального кристала, у твердому розчині $A_{1-x}B_x$N постійна гратки a_{SS} і формфактори атомів V_{SS} лінійно залежать від композиційного складу x твердого розчину:

$$a_{SS} = a_{AN}(1-x) + a_{BN}x,$$
$$V_{SS} = V_{AN}(1-x) + V_{BN}x. \qquad (6)$$

Наближення віртуального кристала дає лінійні залежності ширини забороненої зони від композиційного складу твердого розчину. Насправді експериментальні дані виявляють прогин (рис.8), який добре апроксимується квадратичною залежністю з коефіцієнтом прогину b:

$$E_g(x)=E_{gA\mathrm{N}}+(E_{gB\mathrm{N}}-E_{gA\mathrm{N}}-b)x+bx^2. \qquad (7)$$

Експериментальні значення коефіцієнта прогину такі: b_{GaAlN}=0,6 і b_{GaInN}=3,5 [7]. Як бачимо, відхилення від віртуального кристала у GaInN дуже велике. Розглянемо причини, що можуть спричинити цей прогин.

Рівняння (6) мають місце, якщо катіони одного типу заміщуються катіонами другого типу. Проте внаслідок того, що синтез твердого розчину відбувається при умовах, далеких від термодинамічної рівноваги, катіони можуть обмінятись положенням з аніонами, утворюючи антиструктурні дефекти (антисайти). Вплив антиструктурних дефектів на зонну структуру III-нітридів досліджено в модифікованому наближенні віртуального кристала [5]. У цьому наближенні псевдопотенціальні формфактори твердого розчину $A_{1-x}B_x$N залежать від імовірності для кожного типу атомів зайняти ту чи іншу позицію. Симетричні формфактори $V_{SS}^S(G)$ в такому випадку не зміняться, а антисиметричні можна представити у вигляді [8]:

$$V_{SS}^A = \left(1-8\beta x(1-x)\right)\left(V_{BN}^A x + V_{AN}^A(1-x)\right). \qquad (8)$$

При одержанні останнього виразу ми приймали, що залежність імовірності W утворення антиструктурних дефектів від складу x квадратична:

$$1\text{-}W_A=1\text{-}W_B=1\text{-}W_{\mathrm{N}}=4\beta(1\text{-}x)x, \qquad (9)$$

де β - коефіцієнт, який дорівнює ймовірності формування антиструктурного дефекту при x=0,5, оскільки ступінь безпорядку у твердому розчині при цьому складі найвищий. Розрахунки показали, що значення β<0,05 призводять до поправки ширини забороненої зони до 0,5 еВ. Отже, наявність антисайтів сильно впливає на прогин $E_g(x)$, але ми не знаємо експериментальних значень β.

Вплив композиційної невпорядкованості можна врахувати в другому порядку теорії збурень [9]. Розглянемо твердий розчин A_xB_{1-x}N. Вважаючи, що атоми займають ідеальні положення R_j у гратці, можна представити потенціал сплаву як:

$$V(r)=V_{VC}(r)+V_R(r), \qquad (10)$$

де V_{VC} – періодичний потенціал віртуального кристалу і V_R – неперіодичний потенціал внаслідок хімічного (композиційного) безладу:

$$V_R(r) = \sum_{j=1}^{N^3} a_j \Delta(r - R_j), \qquad (11)$$

де a_j=1–x, якщо в позиції R_j стоїть атом A, a_j=–x, якщо атом B, Δ – різниця псевдопотенціалів атомів A і B, N^3 – кількість комірок у кристалі.

Якщо відомі власні значення $E_n^0(k,x)$, розраховані в наближенні віртуального кристала та відповідні власні функції $|n,k,x>$ для заданої композиції x, то можемо розрахувати вплив флуктуацій потенціалу V_R на зонну структуру. Оскільки різниця потенціалів, набагато менша за самі атомні потенціали, можна використати теорію збурень. Припускаючи, що атоми A і B рівномірно розподілені по катіонній підгратці, що відповідає ідеальному гомогенному сплаву, енергія електронів стає:

$$E_n(k,x) = E_n^{(0)}(k,x) +$$
$$+ x(1-x)N^3 \sum_{n'k'} \frac{|< n,k,x \mid \Delta \mid n',k',x >|^2}{E_n^{(0)}(k,x) - E_{n'}^{(0)}(k',x)}. \qquad (12)$$

Суму по всіх можливих електронних станах віртуального кристала, яка характеризує поправку внаслідок хімічного безладу, позначимо $S_n(k,x)$.

Функції Блоха та енергії у (12) розраховуються у методі псевдопотенціалу. Оскільки маємо модельний псевдопотенціал, то можемо легко знайти різницю потенціалів Δ для будь-яких значень q=k–k', на відміну від методу емпіричного псевдопотенціалу, де потенціали задані тільки для дискретних значень q. Фур'є-образи різниці потенціалів наведені на рис.5.

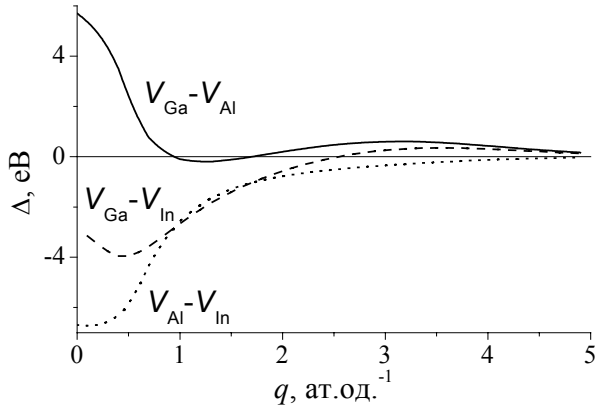

Рис.5. Різниця екранованих потенціалів в оберненому просторі.

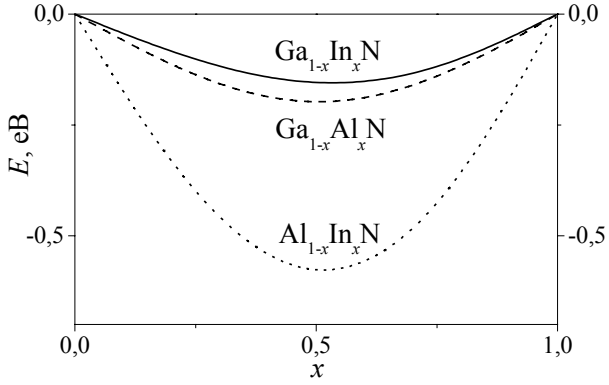

Рис.6. Розраховане зменшення ширини забороненої зони спричинене позиційним безпорядком.

Оскільки різниця потенціалів має великі Фур'є-компоненти для значень q, які більші за розміри зони Брілюена, ми розраховували суму по 15 нижніх енергетичних зонах для досягнення збіжності. Сума по станах у зоні Брілюена проводилася у 9 спеціальних точках [10].

Розрахунки $S_n(k,x)$ показали, що хімічна невпорядкованість спричиняє рух валентних зон вгору, а на зону провідності майже не впливає, зменшуючи в такий спосіб ширину забороненої зони, що добре узгоджується з розрахунками інших авторів [9]. Величину зміни ширини забороненої зони наведено на рис.6.

При розрахунках зонної структури твердих розчинів необхідно враховувати ще й позиційну невпорядкованість. Експерименти показали, що хоча на макроскопічному рівні виконується правило Вегарда для сталих гратки (6), на мікроскопічному рівні довжини зв'язків R_{AN} та R_{BN} дещо змінюються (рис.7). Це призводить до того, що положення атомів у сплаві будуть відрізнятись від положень в ідеальній гратці, заданих правилом Вегарда [11]. Залежності $R_{AN}(x)$ та $R_{BN}(x)$ в $A_{1-x}B_xN$ можна характеризувати безрозмірним параметром:

$$e = \left(R_{BN}^{[AN:B]} - R_{AN}^{0}\right)\left(R_{BN}^{0} - R_{AN}^{0}\right), \quad (13)$$

де $R_{BN}^{[AN:B]}$ – довжина зв'язку BN навколо домішки B у кристалі AN. Саме цей механізм вважається основною причиною виникнення прогину $E_g(x)$ для більшості твердих розчинів [3].

Ефект позиційної невпорядкованості можна вивчити за допомогою теорії збурень [12] або моделюючи великі атомні кластери [2,3], в яких положення атомів відхилені від ідеальних. У даній роботі ми використовували поправку до потенціалу (1), яка залежить від величини локальної деформації, що виникає внаслідок зміни довжини зв'язку. В роботі [3] показано, що розрахунок Tr(ε) зводиться до простої формули:

$$\mathrm{Tr}(\varepsilon) = \frac{\Delta V}{V}, \quad (14)$$

де V – об'єм тетраедра, сформованого чотирма найближчими сусідами атома, тобто тетраедра з гранями, які дорівнюють довжині зв'язку.

Значення e у (13) для III-нітридів експериментально не визначалось, тому ми використовували формулу, виведену на основі теоретичних розрахунків методом поля валентних сил [11]:

$$e = \left[1 + \left(\frac{R_{BN}^{0}}{R_{AN}^{0}}\right)^{3}\left(\frac{2}{3} - \frac{1}{2}f_i\right)\right]^{-1}, \quad (15)$$

де f_i – іонність за Філіпсом. Ця формула дає достатньо точне значення e, що підтвердилося експериментами для більш ніж 40 матеріалів [11]. Використовуючи значення іонності з [13]: f_iGaN= =0,5; f_iAlN=0,449; f_iInN=0,578; ми отримали такі значення для III-нітридів: e_{GaInN}=0,76; e_{AlInN}=0,79; e_{GaAlN}=0,72.

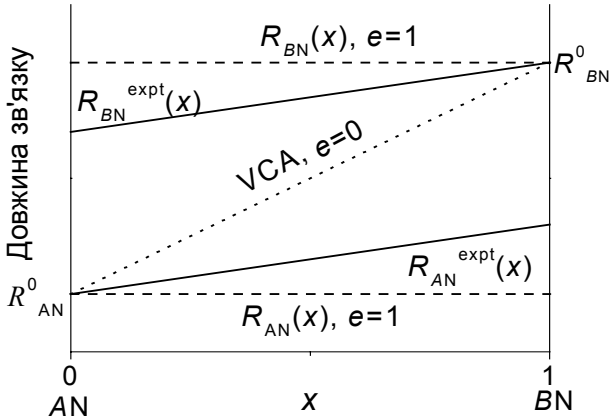

Рис.7. Схематична зміна довжини зв'язків $R_{AN}(x)$ і $R_{BN}(x)$ у сплаві $A_{1-x}B_xN$ від композиції.
R^0_{AN} і R^0_{BN} – довжини зв'язків чистих сполук.

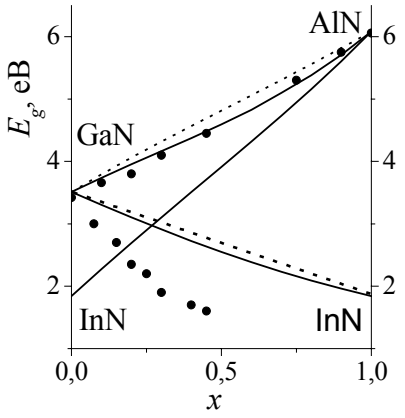

Рис.8. Залежність ширини забороненої зони від складу твердих розчинів: пунктирні криві – наближення віртуального кристала, суцільні криві – з урахуванням релаксації довжини зв'язків, • – експеримент GaAlN [5], o – експеримент GaInN [7].

Для правильного врахування впливу локальної деформації на псевдопотенціали атомів, ми спочатку досліджували вплив зовнішнього гідростатичного стиску на зонну структуру, який також призводить до зміни довжини зв'язків між атомами. Для цього параметри a_4 у (1) підбирались так, щоб отримати значення деформаційних потенціалів a_g, які дорівнюють експериментальним [14]: $a_{g\mathrm{GaN}}$=–8 eB, $a_{g\mathrm{AlN}}$=–9 eB, $a_{g\mathrm{InN}}$=–4 eB.

$$a_g = V\frac{\partial E_g}{\partial V}. \qquad (16)$$

Отримані результати зображені на рис.8. Без урахування локальних деформацій, тобто в наближенні віртуального кристала (6), отримуємо лінійну залежність $E_g(x)$. Враховуючи локальні деформації, ми отримуємо прогин у залежностях $E_g(x)$, величина якого залежить від величини параметру релаксації e, деформаційного потенціалу та співвідношення ширин заборонених зон складових сплаву.

Наші розрахунки показали, що жодна з запропонованих причин не пояснює надзвичайно великого прогину у GaInN, інші теоретичні розрахунки [15] також прогнозують прогин, набагато менший за експериментальний [7]. Наявність такого великого прогину можна пояснити тим, що при значеннях x>0,2 у сплаві $Ga_{1-x}In_xN$ спостерігається розділення фаз InN та GaN [7], а зонна структура полікристалічної плівки може значно відрізнятись від зонної структури монокристала. В роботі [16] наведені експериментальні дані для більш досконалих зразків, які показують, що ширина забороненої зони InN складає 0,7 eV, а не 1,8 eV, як вважалося раніше. Враховуючи це, відомі експериментальні дані по ширині забороненої зони $Ga_{1-x}In_xN$ (x<0,3) [7] лягають на криву з коефіцієнтом прогину b<1 eV.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Akasaki I.*, *Amano A.*, *Koide N.*, *Kotaki M.*, *and Manabe K.* Conductivity control of GaN and fabrication of UV/blue GaN light emitting devices // Physica B. – 1993.– **185**. – P.428.
2. *Matilla T.*, *Wang L.-W.*, *Zunger A.* Electronic consequences of lateral composition modulation in semiconductor alloys // Phys.Rev. B. – 1999. – **59**. – P.15270.
3. *Williamson A. J.*, *Kim J.*, *Wang L. W.*, *Wei S.-H.*, *Zunger A.* Strain-dependent local empirical pseodopotenials for lattice mismatched III-V semiconductors, their alloys, heterostructures and nanostructures // Cond. mat. – 1998. – No.5. – P.51.
4. *Hamman D.R.* Generalized norm-conserving pseudopotentials // Phys.Rev.B. – 1989. – **40**, No.5. – P.2980-2987.
5. *Дейбук В.Г.*, *Возный А.В.*, *Слетов М.М.* Зонная структура и пространственное распределение заряда в AlGaN // ФТП. – 2000. – **34**. – С.36-41.
6. *Cohen M. L.*, *Chelikowsky J. R.* Electronic structure and optical properties of semiconductors // Berlin: Springer-Verlag, 1988.
7. *Robins L.H.*, *Armstrong J.T.*, *Marinenko R.B. et al.* Optical and structural studies of compositional inhomogenity in strain-relaxed indium gallium nitride films // Phys.Rev. B. – 2001. – **15**.
8. *Дмитриев А. П.*, *Евлахов Н. В.*, *Фурман А. С.* // ФТП. – 1996. – **30**. – С.106.
9. *Baldareschi A.*, *Maschke K.* Band structure of semiconductor alloys beyond the virtual crystal approximation. Effect of compositional disorder on the energy gaps in GaPAs // Sol.St.Comm. – 1975. – **16**. – P.99-102.
10. *Chadi D.J.*, *Cohen M.L.* Special points in the Brillouin zone // Phys.Rev. B. – 1973. – **8**. – P.5747-5753.
11. *Martins J.L.*, *Zunger.A.* Bond length around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions // Phys. Rev. B. – 1984. – **30**, No.10. – P.6217-6220.
12. *Bohm G.*, *Unger K.* Selfconsistent calculation of disorder-induced corrections to the VCA band-strucures of AlGaAs and AlGaP // Phys. Stat. Sol. B. – 1999. – **216**. – P.961-973.
13. *Garcia A.*, *Cohen M.L.* First-principles ionicity scales. Charge asymmetry in the solid state // Phys.Rev.B. – 1993. – **47**, No.8 – P.4215-4220.
14. *Christensen N. E.*, *Gorczyca I.* Optical and structural properties of III-V nitrides under preassure // Phys. Rev. B. – 1994. – **50**. – P.4397.
15. *Kwiseon K.*, *Limpijumnong S.*, *Lamrecht W.R.L.* Theoretical study of group-III nitride alloys // Phys. Rev. B. – 2001.
16. *Davydov V.Yu.*, *Klochikhin A.A.*, *Emtsev V.V.*, *et al.* Band gap of InN and In-rich $In_xGa_{1-x}N$ alloys (0,36<x<1) // Phys. Stat. Sol. B. – 2002 – **233**. – P.R6-R7.