

Зонная структура и пространственное распределение заряда в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

© В.Г. Дейбук[¶], А.В. Возный, М.М. Слетов

Черновицкий государственный университет им. Ю. Федыковича,
274012 Черновцы, Украина

(Получена 13 июня 1999 г. Принята к печати 21 июня 1999 г.)

Методом локального модельного псевдопотенциала в модифицированном приближении виртуального кристалла рассчитана энергетическая зонная структура твердого раствора замещения $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Это дало возможность объяснить зависимость ширины запрещенной зоны E_g от содержания AlN x и температуры, а также прогиб в зависимости $E_g(x)$. При помощи пространственного распределения заряда валентных электронов исследована динамика химической связи в соединениях. Результаты расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ со структурой вюртцита в отличие от соответствующих бинарных полупроводников структуры цинковой обманки в последнее время привлекают к себе пристальное внимание исследователей как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Это связано с их использованием в полупроводниковых лазерах и светодиодах в ультрафиолетовом/фиолетовом диапазоне, выполненных на гетероструктурах AlGaN/GaN и InGaN/GaN [1,2]. Есть сообщения о создании биполярного транзистора на гетеропереходе GaN/AlGaN [3]. Вместе с тем, большой интерес представляют фундаментальные свойства, такие как нелинейная зависимость ширины запрещенной зоны $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от состава твердого раствора, перестройка химических связей, пространственное распределение заряда валентных электронов. Исследованию этих вопросов и посвящена данная работа.

Эксперимент

Эпитаксиальные слои толщиной 0.5–20 мкм нелегированных нитридов галлия, галлия–алюминия и алюминия получались пиролитическим осаждением на подложки сапфира с ориентацией (0001) из комплексных аммиачных соединений галогенидов галлия и алюминия [4]. Монокристалличность структуры подтверждается результатами исследований с применением электроно- и рентгенографии. Состав твердых растворов определялся по рентгеноструктурному анализу на микроанализаторе JXA. Ширина запрещенной зоны (E_g) полученных образцов определялась из исследований длинноволнового края оптического поглощения. Зависимость коэффициента оптического поглощения α от энергии фотонов $h\nu$ аппроксимировалась известным выражением для прямых межзонных переходов

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0(E_g - h\nu)^{1/2}, \quad (1)$$

где α_0 — параметр, не зависящий от $h\nu$. Зависимость $\alpha^2(h\nu)$ оказывается линейной согласно выражению (1) в пределах 6 порядков величины, и экстраполяция ее

до пересечения с осью энергии позволила определить значения E_g , которые хорошо коррелируют с известными литературными данными.

Теория

Известные расчеты зонной структуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ выполнялись методом ортогонализированных линейных комбинаций атомных орбиталей [5], методом линейных орбиталей (linear-muffin-tin-orbital method) [6], методом расчета псевдопотенциала из первых принципов, основанным на теории функционала плотности [7], и др.

В данной работе проведен расчет зонной структуры GaN и AlN методом локального модельного псевдопотенциала. Для объяснения нелинейной концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны твердого раствора использовано модифицированное приближение виртуального кристалла [8], учитывающее наличие антиструктурных дефектов при образовании твердого раствора замещения. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны была учтена в рамках теории Брукса–Ю [9]. Динамика химической связи в соединениях исследовалась при помощи пространственного распределения заряда валентных электронов.

Наши расчеты базировались на методе локального модельного псевдопотенциала [9], развитого для гексагональных бинарных соединений в работах [10,11]. Одноэлектронный псевдопотенциальный гамильтониан запишем в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $V(\mathbf{r})$ — полный кристаллический псевдопотенциал, который вследствие периодичности решетки может быть представлен как

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \leq \mathbf{G}_0} V(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (3)$$

$$V(\mathbf{G}) = S^S(\mathbf{G})V^S(\mathbf{G}) + iS^A(\mathbf{G})V^A(\mathbf{G}). \quad (4)$$

[¶] E-mail: vdei@chdu.cv.ua

Здесь структурные факторы для вюртцита [9]:

$$S^S(\mathbf{G}) = \cos\left[2\pi(l/6 + m/6 + n/4)\right] \cos(\pi nu),$$

$$S^A(\mathbf{G}) = \cos\left[2\pi(l/6 + m/6 + n/4)\right] \sin(\pi nu), \quad (5)$$

где u — параметр вюртцита, векторы обратной решетки

$$\mathbf{G} = 2\pi(l\mathbf{a}^* + m\mathbf{b}^* + n\mathbf{c}^*), \quad (6)$$

\mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* — примитивные векторы трансляций обратной решетки, l , m , n — целые числа.

Симметричный и антисимметричный псевдопотенциальные форм-факторы есть

$$V^S(\mathbf{G}) = [V_A(\mathbf{G}) + V_B(\mathbf{G})] / 2,$$

$$V^A(\mathbf{G}) = [V_A(\mathbf{G}) - V_B(\mathbf{G})] / 2. \quad (7)$$

Зонная структура находилась из решения секулярного уравнения

$$\det \{H_{GG'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})\delta_{GG'}\} = 0, \quad (8)$$

где

$$H_{GG'}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2\delta_{GG'} + V_S(|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|)S^S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + iV^S(|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|)S^S(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (9)$$

Спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось вследствие легкости исходных элементов.

Псевдопотенциалы атомов V_{Ga} , V_{Al} , V_N моделировались в форме [12]

$$V(k) = a_0 \frac{(k^2 - a_1)}{a_2 \exp(a_3 k^2) - 1}. \quad (10)$$

Параметры a_0 , a_1 , a_2 , a_3 выбирались из процедуры аппроксимации по известным форм-факторам, взятым из [11]. Окончательно параметры определялись согласованием полученной зонной структуры с экспериментально известными пиками отражения в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна (табл. 1). И использованные в расчетах модельные псевдопотенциалы показаны на рис. 1. Полученные зонные структуры GaN и AlN приведены на рис. 2. В табл. 2 приведены расстояния между энергетическими уровнями в некоторых высокосимметричных точках зоны Бриллюэна в сравнении

Таблица 1. Параметры модельных псевдопотенциалов a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , использованные в расчетах

Атомы	a_0	a_1	a_2	a_3
Ga в GaN	28	4.095	203.4	0.2
N в GaN	23	7.3	85	0.2745
Al в AlN	7.8	3.4	46	0.215
N в AlN	21	8.23	85	0.2262

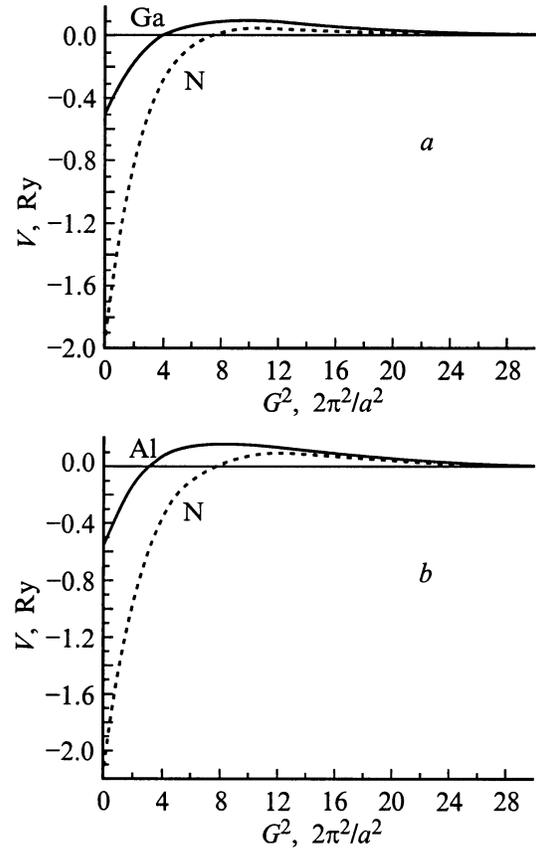


Рис. 1. Модельные экранированные псевдопотенциалы Ga, N в соединении GaN (a) и Al, N в соединении AlN (b).

с экспериментально известными данными. Размерность секулярной матрицы выбиралась равной 135.

Согласно известному приближению виртуального кристалла (VCA) и правилу Вегарда [14], в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}N$ постоянная решетки и псевдопотенциалы определяются как линейные комбинации соответствующих величин для компонент AlN и GaN:

$$a_{SS} = a_{AlN}x + a_{GaN}(1 - x),$$

$$V_{SS} = V_{AlN}x + V_{GaN}(1 - x), \quad (11)$$

где a_{SS} и V_{SS} — постоянная решетки и псевдопотенциальный форм-фактор твердого раствора замещения. Уравнения (11) имеют место, если атомы Ga замещаются атомами Al или наоборот. Однако вследствие того, что синтез твердого раствора происходит при условиях, далеких от термодинамического равновесия, атомы могут занять позиции атомов другого сорта в решетке, образуя антиструктурные дефекты. Влияние антиструктурных дефектов решетки на зонную структуру $Al_xGa_{1-x}N$ было исследовано в модифицированном приближении виртуального кристалла [8]. В этом приближении псевдопотенциальные форм-факторы твердого раствора зависят от вероятности для каждого типа атомов занять ту или иную позицию. Тогда симметричные форм-факторы не

Таблица 2. Сравнение рассчитанных межзонных энергий GaN, AlN (в эВ) с экспериментальными [8,12,13]

Переход	GaN			AlN	
	Расчет	Эксперимент [12]	Эксперимент [13]	Расчет	Эксперимент [8]
$\Gamma_{6v}-\Gamma_{1c}$	3.503	3.6	3.503	6.21	6.20
$\Gamma_{5v}-\Gamma_{3c}$	5.28	5.3		8.63	8.92
$M_{2v}-M_{1c}$	7.13	7.0–7.1		10.24	8.21
$M_{4v}-M_{3c}$	6.8	7.0–7.1		9.7	–
$K_{3v}-K_{2c}$	8.29	8.3–8.7		10.84	7.90

изменяются, а антисимметричные можно представить в виде

$$V_{SS}^A = [1 - 8\beta x(1-x)] [V_{AlN}^A x + V_{GaN}^A (1-x)]. \quad (12)$$

При получении последнего выражения мы принимали, что зависимость вероятности образования антиструктурных дефектов от содержания AlN x является квадратичной:

$$1 - W_{Ga} = 1 - W_{Al} = 1 - W_N = 4\beta(1-x)x, \quad (13)$$

где β — коэффициент, равный вероятности формирования антиструктурного дефекта при $x = 0.5$. Так как степень беспорядка в твердом растворе при этом составе наибольшая, β принимает максимальное значение. В наших расчетах β принималось равным 0.005.

Влияние температуры на зонную структуру рассматриваемых твердых растворов можно учесть с помощью теории Брукса–Ю [9]. Если при нулевой температуре электронные энергии рассчитываются как функции атомных псевдопотенциальных форм-факторов

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}, \{V_j(\mathbf{G})\}), \quad (14)$$

то при конечной температуре T каждая фурье-компонента j -го атомного псевдопотенциала корректируется при помощи фактора Дебая–Уоллера $M_j(\mathbf{G}, T)$:

$$E(\mathbf{k}, T) = E[\mathbf{k}, \{V_j(\mathbf{G}) \exp[-M_j(\mathbf{G}, T)]\}]. \quad (15)$$

Для кубических кристаллов фактор Дебая–Уоллера равен

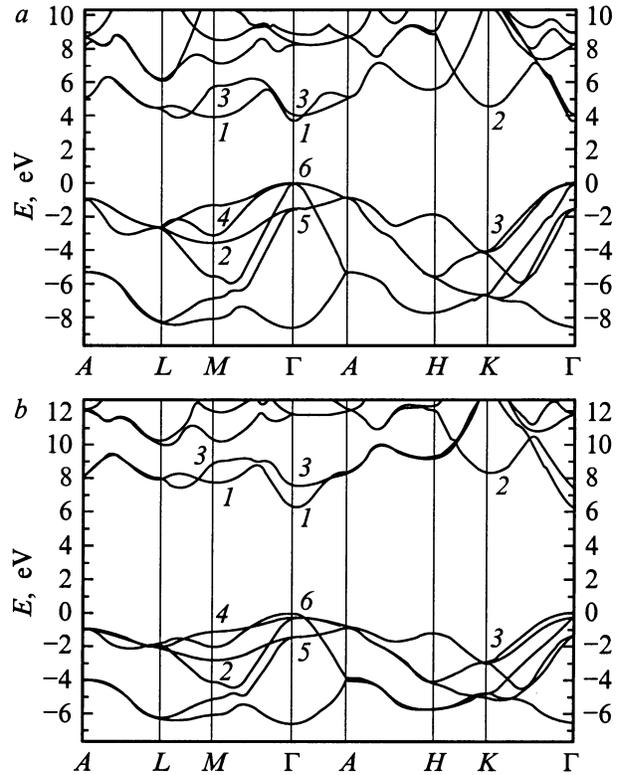
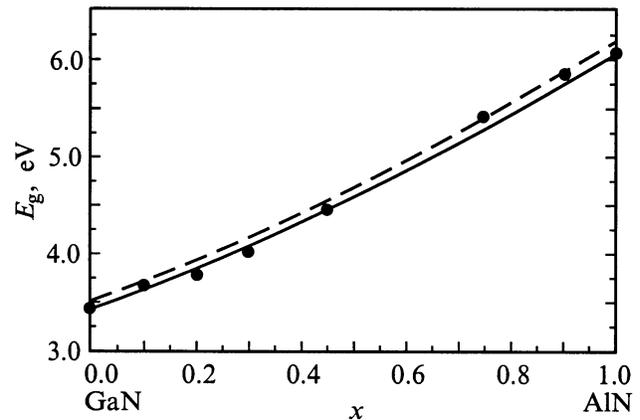
$$M_j(\mathbf{G}, T) = \frac{|\mathbf{G}|^2}{6} \langle U_j^2(T) \rangle, \quad (16)$$

где среднее квадратичное смещение j -го атома $\langle U_j^2(T) \rangle$ описывается уравнением Дебая

$$\langle U_j^2(T) \rangle = \frac{3\hbar^2}{m_j k_B} \frac{T}{\Theta_j^2} \left[\Phi\left(\frac{\Theta_j}{T}\right) + \frac{1}{4} \frac{\Theta_j}{T} \right], \quad (17)$$

m_j — массы ионов, Θ_j — температура Дебая каждого сорта атомов, Φ — интеграл Дебая первого рода. В наших расчетах были приняты температуры Дебая:

$\Theta_{Ga} = 240$ К, $\Theta_{Al} = 400$ К, $\Theta_N = 80$ К [15]. Влияние теплового расширения решетки было учтено в соответствующих зависимостях постоянных решетки от температуры [16]. На рис. 3 приведены результаты расчетов зависимостей ширины запрещенной зоны от температуры и состава полупроводниковых твердых растворов в сравнении с экспериментальными значениями, полученными из оптического поглощения [17]. Из теоретически рассчитанной зависимости следует, что параметр прогиба b , определяемый экспериментально

**Рис. 2.** Рассчитанные зонные структуры GaN (a) и AlN (b).**Рис. 3.** Зависимость ширины запрещенной зоны от состава раствора $Al_xGa_{1-x}N$ при разных температурах: штриховая линия — расчет для $T = 0$ К, сплошная линия — расчет для $T = 300$ К, точки — экспериментальные данные для $T = 300$ К.

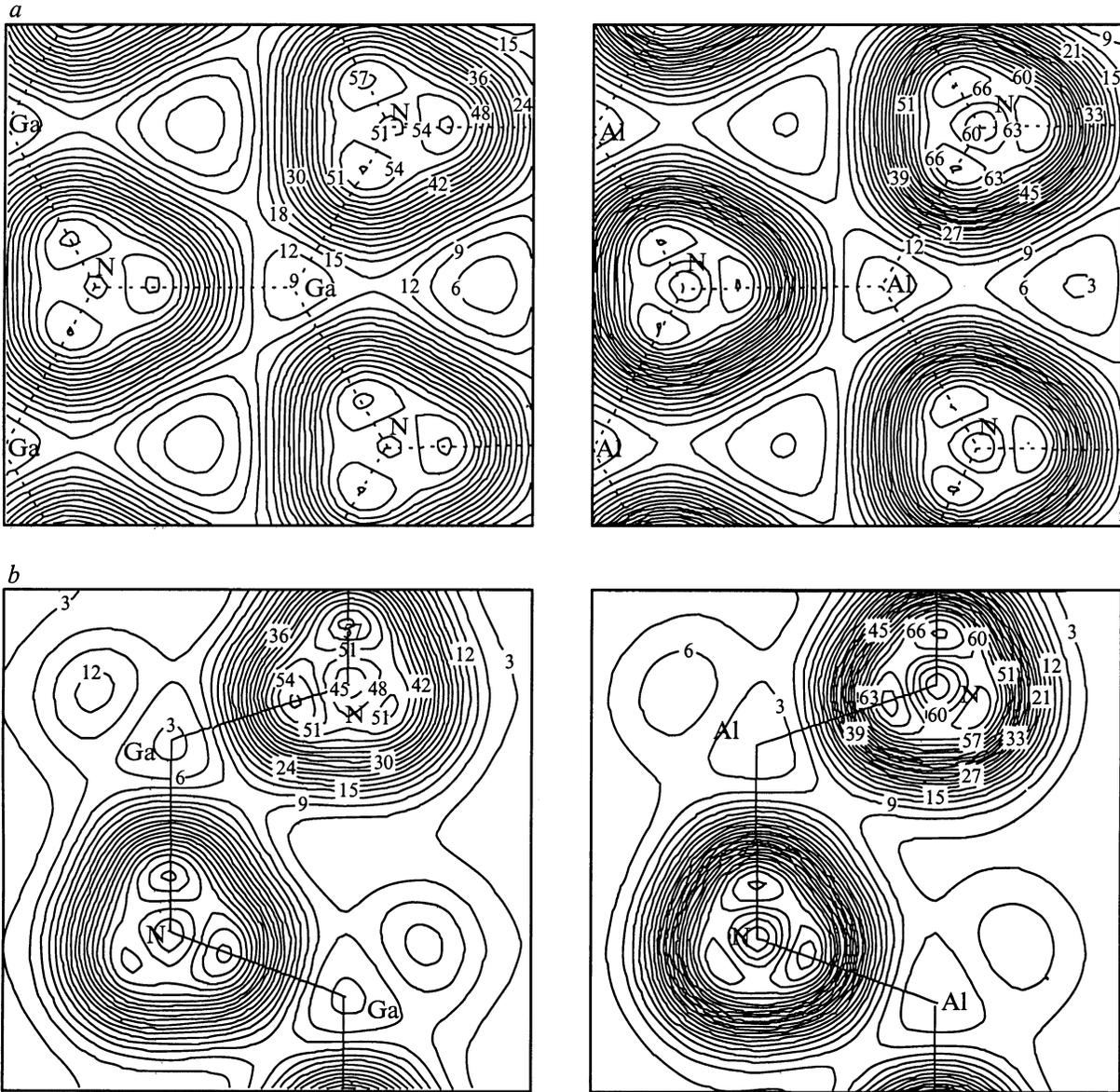


Рис. 4. Распределение зарядовой плотности в GaN и AlN в плоскостях (001) (a) и (110) (b). Числа на контурных линиях указаны в единицах e /атомный объем.

известной зависимостью

$$E_g(x) = E_g(\text{GaN}) + (c - b)x + bx^2, \quad (18)$$

где $c = E_g(\text{AlN}) - E_g(\text{GaN})$, равен $b = 0.609$, что хорошо согласуется с экспериментально определенным и равным 0.6 [18]. Таким образом, наряду с локальными напряжениями, одним из факторов, приводящих к прогибу зависимости $E_g(x)$ в сплавах $Ga_{1-x}Al_xN$, является наличие антиструктурных дефектов.

Рассчитанная зонная структура позволяет теоретически определить зарядовую плотность $Ga_{1-x}Al_xN$. Зарядовая плотность n -й зоны есть

$$\rho_n(\mathbf{r}) = e \sum_k^{BZ} \Psi_{n,k}^*(\mathbf{r}) \Psi_{n,k}(\mathbf{r}), \quad (19)$$

при этом полная плотность заряда определяется как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_n(\mathbf{r}), \quad (20)$$

где суммирование ведется по валентным зонам. Процедура суммирования по зоне Бриллюэна (BZ) проводилась с использованием 6 специальных точек [19]. На рис. 4 показано распределение зарядовой плотности валентных электронов в плоскостях (110) и (001), из которого следует, что с увеличением содержания Al в сплаве максимум плотности заряда валентных электронов, дающих основной вклад в образование химической связи, смещается в сторону аниона. Это соответствует увеличению степени ионности сплава. Как видно из

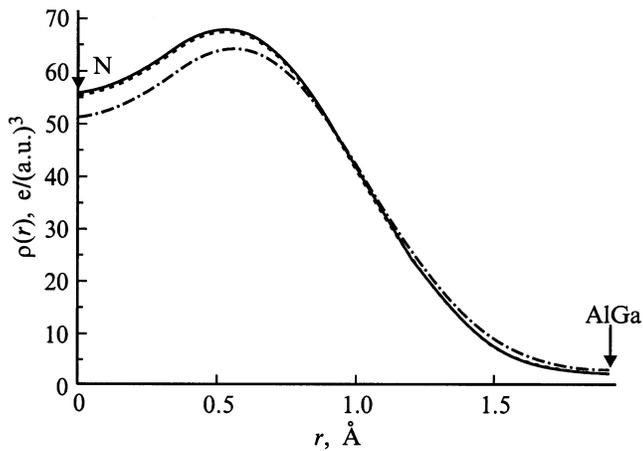


Рис. 5. Распределение зарядовой плотности ρ вдоль связи N-(Ga, Al) в соединении $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с $x = 0.5$ при различных значениях вероятности возникновения антиструктурных дефектов. Сплошная линия — $\beta = 0$, штриховая — $\beta = 0.005$, штрихпунктирная — $\beta = 0.05$.

рис. 5, учет антиструктурных дефектов в рамках модифицированного приближения виртуального кристалла приводит к понижению максимума зарядовой плотности и некоторому увеличению степени ковалентности сплава. Отметим также наличие канала с очень низкой плотностью заряда вдоль оси z , что может обеспечить диффузионный путь для атомов в кристалле. При этом с увеличением x в соединении, судя по величине плотности заряда, вероятность диффузии увеличивается.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [2] B. Monemar. *J. Cryst. Growth*, **189-190**, 1 (1998).
- [3] F. Ren, C.R. Abernathy, J.M. Van Hove, P.P. Chow, R. Hickman, Klaasen, R.F. Kopf, Hyun Cho, K.B. Jung, J.R. La Roche, R.G. Wilson, J. Han, R.J. Shul, A.G. Baca, S.J. Pearton. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 41 (1998).
- [4] А.В. Добрынин, М.М. Слетов, В.В. Смирнов. *ЖПС*, **55**, 861 (1991).
- [5] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B*, **48**, 4335 (1993).
- [6] E.A. Albanesi, W.R.L. Lambrecht, B. Segall. *Phys. Rev. B*, **48**, 17841 (1993).
- [7] M. Malachowski, I.R. Kityk, B. Sahraoui. *Phys. St. Sol. (b)*, **207**, 405 (1998).
- [8] А.П. Дмитриев, Н.В. Евлахов, А.С. Фурман. *ФТП*, **30**, 106 (1996).
- [9] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky. *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* (Berlin, Springer Verlag, 1988).
- [10] S.Bloom. *J. Phys. Chem. Sol.*, **32**, 2027 (1971).
- [11] M. Schluter, J.R. Chelikowsky, S.G. Lui, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **12**, 4200 (1975).
- [12] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, I.R. Ortenburger. *Phys. St. Sol. (b)*, **66**, 161 (1974).
- [13] B. Monemar. *Phys. Rev. B*, **10**, 676 (1974).

- [14] T-F. Huang, J.S. Harris, Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1158 (1998).
- [15] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid State Physics* (Holt Saunders, Philadelphia, 1976).
- [16] S. Strite, H. Markoc. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1237 (1992).
- [17] Y. Koide, H. Itoh, M.R. Khan, K. Hiramoto, N. Sawaki, I. Akasaki. *J. Appl. Phys.*, **61**, 4540 (1987).
- [18] G. Steude, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, H. Amano, I. Akasaki. *Phys. St. Sol. (b)*, **205**, R7 (1997).
- [19] D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **8**, 5747 (1973).

Редактор Л.В. Шаронова

Electronic band structure and charge densities of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ solid solution

V.G. Deibuk, A.V. Vozny, M.M. Sletov

Chernivtsi State University,
274012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract The band structure of semiconductor $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ substitution solid solution is calculated by the local model pseudopotential method. Spin-orbital interactions are not included in local calculations due to the lightness of elements. Using a modified virtual-crystal approximation the composition and temperature dependences of the energy gap as well as the $E_g(x)$ dependence bending are studied. The dynamics of chemical bonds in the compound is studied by analyzing the charge density spatial distribution. The results are in good agreement with experimental data available.