

03

## Оценки спонтанной поляризации бинарных и тройных соединений нитридов третьей группы

© С.Ю. Давыдов<sup>1,2</sup>, О.В. Посредник<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 июня 2015 г.)

В окончательной редакции 27 августа 2015 г.)

Методом связывающих орбиталей Харрисона оценены зависимости величины спонтанной поляризации  $P_{sp}$  твердых растворов нитридов алюминия, галлия и индия от состава. Предложена простая формула для оценки значений  $P_{sp}$  только по длинам межатомных связей ближайших соседей и углам между этими связями.

Для оценок физических характеристик полупроводников представляется весьма удобным метод связывающих орбиталей Харрисона (МСО) [1–3]. Так, например, этим методом были получены аналитические выражения для ряда кристаллофизических характеристик нитридов третьей группы (далее III-N) [4], в том числе для их спонтанной поляризации  $P_{sp}$  [5]. Однако интерес представляют не только бинарные соединения III-N, но и их твердые растворы, используемые, в частности, в гетероструктурах [6–8]. Поэтому настоящая работа посвящена оценкам значений  $P_{sp}$  в твердых растворах  $X_xY_{1-x}N$ , где  $X, Y = Al, Ga, In$ ;  $x$  отвечает концентрации элемента  $X$ .

Для кубических кристаллов МСО оперирует следующими параметрами: расстоянием между ближайшими соседями  $d$  и энергиями  $s$ - и  $p$ -состояний  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_p$  атомов  $X, Y, N$  [1–3]; для гексагональных кристаллов нужно добавить еще угол  $\vartheta$  между  $sp^3$ -орбиталями. Энергия гибридной  $sp^3$ -орбитали определяется как  $\varepsilon_h = (\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)/4$ . Вводятся следующие матричные элементы: полярная энергия  $V_3 = |\varepsilon_h^a - \varepsilon_h^c|/2$ , где верхние индексы  $a$  и  $c$  относятся к аниону и катиону соответственно, и ковалентная энергия  $V_2 = \eta(\hbar^2/md^2)$ , где  $m$  — масса свободного электрона,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $\eta$  — безразмерный множитель, равный для  $sp^3$ -гибридизации 3.22 [3]. Эти матричные элементы позволяют построить характеристики  $sp^3$ -связей: полярность  $\alpha_p = V_3/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$  и ковалентность  $\alpha_c = V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ . Учтем также матричный элемент  $V_1^{a,c} = |\varepsilon_s^{a,c} - \varepsilon_p^{a,c}|/4$ , отвечающий переходам электрона между состояниями одного и того же атома [1–3]. При этом удобно ввести металличность связи  $\alpha_m = \sqrt{2}[(V_1^a)^2 + (V_1^c)^2]^{1/2}/V_2$  [1–3]. Для соединений AlN, GaN и InN все необходимые параметры приведены в [5]. Кристаллографические характеристики нитридов

заимствованы из работы [7]. Полученные в [5] значения  $P_{sp}$  в сопоставлении с результатами работ [8–10] представлены в таблице. Сравнение показывает, что найденные нами значения  $P_{sp}$  удовлетворительно согласуются с результатами численных расчетов других авторов для AlN и GaN, но значительно выше их для InN.

В работе [5] показано, что дипольный момент  $\sigma$ -связи определяется выражением  $\mathbf{p}_b = \gamma e \alpha_p g \mathbf{d}$ ,  $g = 1 - (9/16)\alpha_m^2 \alpha_c^4$ , где  $e$  — величина заряда электрона,  $\mathbf{d}$  — вектор, направленный от аниона к катиону и равный по модулю  $d$ ,  $\gamma$  — безразмерный множитель. Величина результирующего дипольного момента  $\tilde{p}$  элементарной ячейки для гексагональной структуры определяется выражением  $\tilde{p} = p_b^{\parallel} + 3p_b^{\perp} \cos \vartheta$ , где дипольный момент  $p_b^{\parallel}$  ориентирован вдоль гексагональной оси  $c$ , дипольные моменты  $p_b^{\perp}$  ориентированы под углом  $\vartheta$  к оси  $c$ . Для модуля спонтанной поляризации получаем

$$|P_{sp}| = \frac{\tilde{p}}{\Omega}, \quad (1)$$

где  $\Omega$  — объем элементарной ячейки. В [5] полагали  $\Omega = (16/3\sqrt{3})\bar{d}^3$ , где  $\bar{d}$  — расстояние между ближайшими соседями в соответствующей кубической структуре.

Для описания бинарного твердого раствора положим

$$d(x) = xd(XN) + (1-x)d(YN),$$

$$\vartheta(x) = x\vartheta(XN) + (1-x)\vartheta(YN),$$

$$V_{1,3}(x) = xV_{1,3}(XN) + (1-x)V_{1,3}(YN),$$

$$\gamma(x) = x\gamma(XN) + (1-x)\gamma(YN), \quad (2)$$

где под  $d$  понимаются  $d_{\parallel}$ ,  $d_{\perp}$  и  $\bar{d}$ . На рис. 1 представлены зависимости  $|P_{sp}(x)|$  для твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $Al_xIn_{1-x}N$  и  $Ga_xIn_{1-x}N$ , полученные без учета металличности ( $\alpha_m = 0$ ,  $g = 1$ ). Из рис. 1 следует, что зависимости  $|P_{sp}(x)|$  практически линейны для  $Al_xGa_{1-x}N$

Значения спонтанной поляризации (в единицах  $10^{-2} \text{ C/m}^2$ ) и расчетных параметров

Параметр	AlN	GaN	InN
$-P_{\text{sp}} (\alpha_m = 0)$ [5]	8.70	3.73	7.93
$-P_{\text{sp}} (\alpha_m \neq 0)$ [5]	7.33	2.94	7.66
$-P_{\text{sp}}$ [9]	8.1	2.9	3.2
$-P_{\text{sp}}$ [10]	9.0	3.4	4.2
$-P_{\text{sp}}$ [8]	9.7–9.0	3.4–3.0	–
$g_{\parallel}$	0.75	0.71	0.72
$g_{\perp}$	0.77	0.71	0.71
$\gamma (\alpha_m = 0)$	1.42	1.53	2.19
$\gamma (\alpha_m \neq 0)$	1.46	1.59	2.58
$(\delta_{\parallel}/\bar{d}) \cdot 10^2$	0.16	0.61	0.23
$(\delta_{\perp}/\bar{d}) \cdot 10^2$	0.74	0.20	0.46
$\vartheta_1 \cdot 10^2$	2.23	0.52	1.36

и  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ , тогда как для  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  функция  $|P_{\text{sp}}(x)|$  имеет слабо выраженный максимум при  $x \approx 0.9$ .

Для объяснения полученных значений поляризации и их зависимостей от состава твердых растворов положим

$$p_b^{\parallel}(x) = \bar{p}_b(x) + \pi_{\parallel}(x), \quad p_b^{\perp}(x) = \bar{p}_b(x) - \pi_{\perp}(x),$$

$$d_{\parallel}(x) = \bar{d}(x) + \delta_{\parallel}(x), \quad d_{\perp}(x) = \bar{d}(x) - \delta_{\perp}(x),$$

$$\vartheta(x) = \bar{\vartheta} - \vartheta_1(x), \quad (3)$$

где  $\bar{p}_b$  — дипольный момент связи в структуре сфалерита,  $\bar{\vartheta} = 109.47^\circ$  — угол между связями в структуре сфалерита. Отметим, что  $\pi_{\parallel, \perp} \ll \bar{p}_b$ ,  $\vartheta_1 \ll \bar{\vartheta}$ . Тогда получим

$$\tilde{p} \approx \bar{p}_b \left( \frac{\pi_{\parallel} + \pi_{\perp}}{\bar{p}_b} + 2\sqrt{2}\vartheta_1 \right), \quad (4)$$

где  $\vartheta_1$  измеряется в радианах. Полагая

$$(\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})/\bar{p} \sim (\delta_{\parallel} + \delta_{\perp})/\bar{d} \quad (5)$$

и воспользовавшись данными таблицы, получим  $\tilde{p}/\bar{p}_b \approx 7.21 \cdot 10^{-2}$ ,  $2.28 \cdot 10^{-2}$  и  $4.54 \cdot 10^{-2}$  для AlN, GaN и InN соответственно. Для спонтанной поляризации теперь имеем

$$|P_{\text{sp}}| \sim \frac{3\sqrt{3}}{16} C \frac{e}{d^2}, \quad (6)$$

где под множителем  $C$  понимается выражение, стоящее в скобках в формуле (4). Отсюда получаем значения  $|P_{\text{sp}}|$ , равные 10, 3 и 5 (в единицах  $10^{-2} \text{ C/m}^2$ ) для AlN, GaN и InN соответственно, что вполне удовлетворительно согласуется с результатами, приведенными в таблице. Здесь важно подчеркнуть, что оценка величины спонтанной поляризации по формулам (4)–(6) требует знания только кристаллографической структуры бинарного соединения, а именно расстояний между ближайшими соседями и углов между связями.

Для дополнительной проверки применим формулу (6) для оценки спонтанной поляризации гексагонального

политипа карбида кремния  $2H\text{-SiC}$ . Воспользовавшись структурными данными, приведенными в [5], имеем, согласно (6),  $|P_{\text{sp}}| = 1.54 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ , тогда как в [5] были получены значения  $1.47 \cdot 10^{-2}$  и  $0.97 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  без учета и с учетом металличности соответственно.

Зависимости  $|P_{\text{sp}}(x)|$ , рассчитанные по формуле (6), представлены на рис. 2. Вновь функции  $|P_{\text{sp}}(x)|$  для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  близки к линейным, тогда как для  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  имеет место слабая нелинейность, хотя

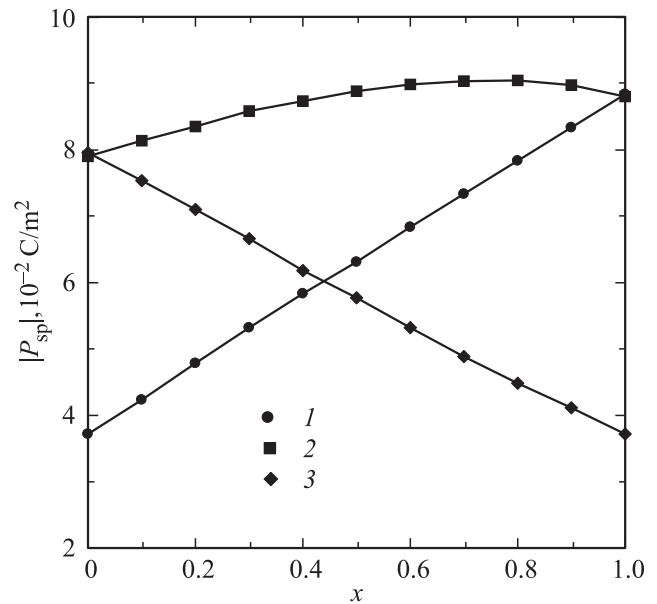


Рис. 1. Зависимости  $|P_{\text{sp}}(x)|$  для твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (1),  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  (2) и  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  (3), рассчитанные без учета металличности ( $\alpha_m = 0$ ,  $g = 1$ ).

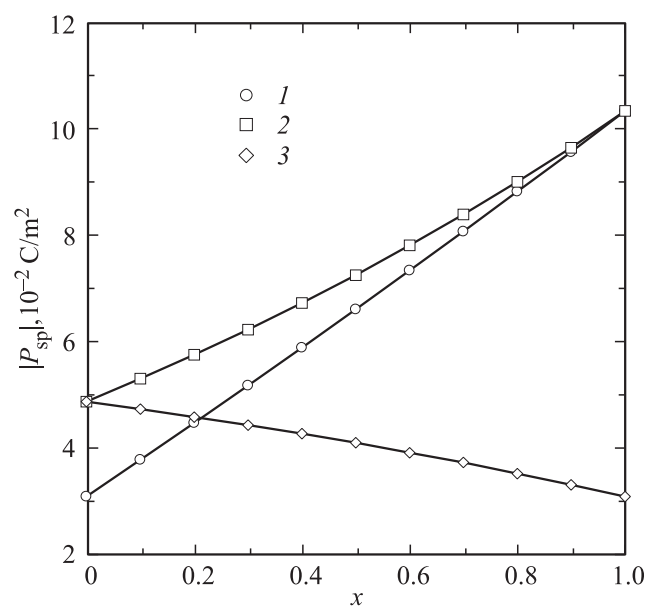


Рис. 2. Зависимости  $|P_{\text{sp}}(x)|$  для твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (1),  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  (2) и  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  (3), рассчитанные по формуле (6).

максимум на кривой отсутствует. Эти особенности функции  $|P_{sp}(x)|$  для  $Al_xIn_{1-x}N$  связаны с тем обстоятельством, что значения  $P_{sp}$  для  $AlN$  и  $InN$ , рассчитанные в работе [5], мало различаются, тогда как их отличие при использовании формулы (6) велико. Сравнивая рис. 1 и 2, можно предположить, что немонотонное поведение функции  $P_{sp}(x)$  возможно только в том случае, когда значения  $P_{sp}(XN)$  и  $P_{sp}(YN)$  близки.

Рассчитаем (вслед за авторами работы [8]) значение спонтанной поляризации твердого раствора  $Al_{0.33}Ga_{0.67}N$ . Расчет по формуле (1) дает  $P_{sp} = -5.62 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  без учета металличности и  $-4.39 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$  с учетом металличности. При расчете по формуле (6) имеем  $-6 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ . В [8] получены значения  $-4.35 \cdot 10^{-2}$  и  $-4.78 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ .

Подводя итоги настоящей работы, отметим, во-первых, конкурентоспособность МСО по сравнению с численными расчетами для описания спонтанной поляризации нитридов третьей группы и их твердых растворов. Во-вторых, показано, что для твердых растворов III-N, для которых значения спонтанных поляризаций бинарных компонентов, образующих раствор, значительно различаются, характерна близкая к линейной зависимость  $P_{st}$  от состава. И наконец, в работе предложена формула (6), по которой, зная только структурные параметры соединения, легко оценить величину спонтанной поляризации.

## Список литературы

- [1] У. Харрисон. Электронная структура твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 382 с.
- [2] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3592 (1983).
- [3] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. Метод связывающих орбиталей в теории полупроводников. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб (2007). 96 с; twirpx.com/file/1014608/
- [4] С.Ю. Давыдов. ФТП **36**, 45 (2002).
- [5] С.Ю. Давыдов. ФТТ **51**, 1161 (2009).
- [6] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastam, R. Dmitrov, A. Mitchell, M. Stutzmann. J. Appl. Phys. **87**, 334 (2000).
- [7] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eikhoff, M. Stytzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, L.F. Eastmen. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3399 (2002).
- [8] И.А. Супрядкина, К.К. Абгорян, Д.И. Бажанов, И.В. Мити-гуллин. ФТП **47**, 1647 (2013).
- [9] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **56**, R10024 (1997).
- [10] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **63**, 193201 (2001).