

Температурная зависимость зонной структуры полупроводниковых соединений типа вюртцита. Нитриды галлия и алюминия

© Т.В. Горкавенко[¶], С.М. Зубкова*, Л.Н. Русина*

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03022 Киев, Украина

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

(Получена 27 сентября 2006 г. Принята к печати 2 октября 2006 г.)

Методом эмпирического псевдопотенциала впервые рассчитаны температурные зависимости актуальных экстремумов энергии в высокосимметричных точках Γ , L , K , M , A , H зоны Бриллюэна гексагональных модификаций нитридов галлия и алюминия, а также основных межзонных переходов между ними. Влияние температурной зависимости электрон-фононного взаимодействия на зонную структуру кристалла учитывалось через факторы Дебая–Валлера, а вклад линейного расширения решетки — через температурную зависимость коэффициента линейного расширения. Подробно анализируются особенности температурных зависимостей энергетических уровней, межзонных переходов. Сравнение с имеющимися в литературе экспериментальными данными показало хорошее согласие.

PACS: 71.20.Nr

1. Введение

В последние 15 лет во многих лабораториях Германии, Японии, США, России, Польши, Китая и других стран проводятся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования нитридов элементов III группы GaN, AlN, InN в виде монокристаллов, тонких пленок, а также сплавов и гетероструктур на их основе.

Это связано с замечательными электрическими и оптическими свойствами этих кристаллов, необходимыми для применения их, в первую очередь, в опто- и микроэлектронике, а также в лазерной технике. Так, GaN имеет вюртцитную структуру, прямую запрещенную зону вблизи ультрафиолетовой (УФ) области (~ 3.4 эВ), обладает химической и радиационной стойкостью, образует химические связи на $\sim 20\%$ короче, чем у большинства полупроводников, имеет большую степень ионности, высокую твердость, большую теплопроводность и высокую электронную подвижность. Он может образовывать твердые растворы с AlN и InN, что позволяет управлять электронными и оптическими свойствами кристаллов.

Благодаря этим качествам GaN в последние годы начал широко применяться в оптоэлектронике и микроэлектронике при создании высококачественных голубых светодиодов, применяемых для получения третьего основного цвета в дисплеях на основе полупроводников, УФ светодиодов, УФ сенсоров, коротковолновых лазерных диодов для применения в оптических системах накопления данных, лазеров импульсного и непрерывного действия, работающих в голубой и УФ областях спектра, транзисторов с высокой подвижностью электронов, высокочастотных устройств (благодаря малым временам переноса), УФ фотопроводников. На основе GaN изготавливаются высококачественные контактные барьерные структуры и p - n -переходы; на основе InGaN/GaN и

AlGaIn/GaN — двойные гетероструктуры, сверхрешетки, структуры типа металл–изолятор–полупроводник и полупроводник–изолятор–полупроводник [1–3].

Нитрид алюминия также имеет вюртцитную устойчивую структуру, прямую ширину запрещенной зоны (~ 6.3 эВ), соответствующую УФ области, высокую химическую и термическую стойкость, высокую теплопроводность и очень большую скорость акустических волн. Поэтому AlN начали использовать в оптических приборах для УФ области спектра и в акустических устройствах. Благодаря своим пьезоэлектрическим свойствам он используется в тонкопленочных микроволновых акустических резонаторах [4].

Наконец, вышеупомянутые приборы на основе нитридов элементов III группы могут достаточно стабильно работать при высоких температурах (в противоположность приборам на основе кремния, германия и арсенида галлия). В связи с этим достоверная информация о температурной зависимости ширины запрещенной зоны и энергий актуальных межзонных переходов является фундаментальной проблемой и необходимым условием обеспечения надежности работы опто- и микроэлектронных устройств на основе GaN и AlN при высоких температурах.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию температурной зависимости зонной структуры GaN и AlN.

2. Краткий обзор современного состояния изучения зависимости зонной структуры GaN и AlN от температуры

В [5,6] представлены обзоры по теории температурной зависимости зонной структуры полупроводников. Согласно теории Брукса и Ю [7], основной вклад в

[¶] E-mail: gorka@univ.kiev.ua

зависимость от температуры энергии одноэлектронных зонных уровней $E(T)$ можно учесть через температурную зависимость форм-факторов псевдопотенциала. Стартовой точкой для любого псевдопотенциала расчета является уравнение Шредингера

$$[-\nabla^2 + V_p(\mathbf{r})]\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1)$$

где V_p — псевдопотенциал, обладающий симметрией кристалла и удовлетворяющий условию $V_p(\mathbf{r}) = V_p(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, где \mathbf{R} — трансляционный вектор решетки. Фурье-компоненты псевдопотенциала $V(\mathbf{r})$ полностью определяют зонную структуру кристалла. Рассматривая кристаллический псевдопотенциал в виде суперпозиции псевдопотенциалов составляющих кристалл атомов, получим для фурье-компонент

$$V(\mathbf{G}) = \sum_j S_j(\mathbf{G}) V_j(\mathbf{G}), \quad (2)$$

где $S_j(\mathbf{G}) = e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_j}$ — структурный фактор, \mathbf{G} — вектор обратной решетки, \mathbf{r}_j — радиус-вектор j -го атома, $V_j(\mathbf{G})$ — фурье-компонента j -го атомного псевдопотенциала. Согласно теории Брукса и Ю, при конечных температурах $S_j(\mathbf{G})$ переходит в

$$S_j(\mathbf{G}) = e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_j} e^{-W_j(\mathbf{G}, T)}, \quad (3)$$

$W_j(\mathbf{G}, T)$ — фактор Дебая–Валлера j -го атома. На практике используют много приближенных, в том числе полуэмпирических формул [5]. Так, для кристаллов со структурой алмаза и сфалерита

$$W_j(\mathbf{G}, T) = \frac{1}{6} |\mathbf{G}|^2 \langle u_j^2 \rangle, \quad (4)$$

где $\langle u_j^2 \rangle$ — полное среднеквадратичное смещение j -го атома. Фактически это равносильно замене потенциала $V_j(\mathbf{G})$ на зависящий от температуры

$$V_j(\mathbf{G}, T) = V_j(\mathbf{G}) e^{-\frac{1}{6} |\mathbf{G}|^2 \langle u_j^2 \rangle}. \quad (5)$$

Таким способом учитывается влияние температурной зависимости электрон-фононного взаимодействия на зонную структуру кристалла.

Тепловое расширение решетки учитывается простой заменой масштаба форм-факторов [8] путем умножения фурье-компонент псевдопотенциала на $a^3(0)/a^3(T)$ (a — параметр решетки).

Вообще говоря, в полной теории рассматривается еще третий тип вклада в зависимость зонной структуры от температуры, так называемая „собственная энергия“ Фана [9]. Расчеты температурной зависимости межзонных промежутков для кристаллов со структурой цинковой обманки показали [10], что при высоких температурах основной вклад дают факторы Дебая–Валлера в результате существенной компенсации двух других вкладов противоположного знака. Термы „собственной энергии“ специфичны для каждого электронного состояния и каждого типа фононов, поэтому их расчет весьма трудоемок. В [11] было показано, что погрешности в определении факторов Дебая–Валлера часто превышают поправки от учета „собственной энергии“ по Фану. В предлагаемой

работе аналогично [6] мы пренебрегли вкладом „собственной энергии“.

В эксперименте фактор Дебая–Валлера определяет температурную зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей частицей в кристалле, $I = I_0 e^{-W_j(\mathbf{G}, T)}$, и определяется из опытных данных.

Для расчета температурной зависимости зонной структуры кристаллов в литературе используются как экспериментальные, так и теоретические значения факторов Дебая–Валлера. Так, в [12,13] были рассчитаны температурные зависимости ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ в кристаллах типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ со структурой цинковой обманки, при этом для вычисления факторов Дебая–Валлера использовалась модель жестких ионов в динамике решетки.

По нашим сведениям, теоретические расчеты температурной зависимости зонной структуры кристаллов со структурой вюрцита практически не проводились. В ряде работ зависимость от температуры E_g и энергий других межзонных переходов, в том числе экситонных, величин спин-орбитального взаимодействия и уширения спектральных линий исследовались экспериментальными методами [14–19]. Отметим, что почти во всех работах результаты анализировались либо с помощью эмпирической формулы Варшни $E_g(T) = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta)$ (α и β — эмпирические константы) [15], либо с помощью феноменологического выражения для теплового уширения $\Delta E_g(T)$ [4]. Это выражение основано на перенормировке электронных состояний, обусловленной взаимодействием с фононами со средней фононной частотой. Выражение содержит статистический фактор Бозе–Эйнштейна: $\Delta E_g(T) = a_B \frac{2}{\exp(\theta/T) - 1}$, где θ — температура, соответствующая средней фононной частоте, a_B описывает силу электрон-фононного взаимодействия.

Так, в [14] измерялись спектры фотолюминесценции гексагонального GaN в интервале температур $T = 1.6–295$ К, в [16] снимались спектры поглощения GaN в интервале $T = 10–600$ К, в [17] методом спектроскопической эллипсометрии измерялась комплексная диэлектрическая функция в кубическом и гексагональном GaN в интервале $80–650$ К. $E_g(T)$ и зависимость от температуры энергий других межзонных переходов в этих работах исследовались по формуле Варшни. Авторы [16] оценили также вклад в температурную зависимость $E_g(T)$ теплового расширения решетки ($\sim 14\%$ при $T > 300$ К) и электрон-фононного взаимодействия. Они отметили значительный разброс значений dE_g/dT , полученных разными авторами, и объяснили это влиянием различных значений электронной концентрации в изученных образцах на положение края поглощения (эффект Бурштейна–Мосса).

В [4] измерялись спектры отражения гексагонального AlN в интервале $23–300$ К, в [19] зависимость $E_g(T)$ в AlN определялась по спектрам поглощения в интервале $4.2–300$ К. В обеих работах анализ проводился по формуле Бозе–Эйнштейна, подгонка экспериментальной зависимости $E_g(T)$ к выражению Бозе–Эйнштейна позволила определить параметры $a_B = 471$ мэВ и $\theta = 725$ К.

В настоящей работе мы провели теоретический расчет температурной зависимости зонной структуры гексагональных GaN и AlN, учитывая зависимость форм-факторов псевдопотенциала от величины электрон-фононного взаимодействия и линейного расширения решетки.

3. Расчет зонной структуры гексагональных GaN и AlN методом эмпирического псевдопотенциала при различных температурах

В литературе зонная структура гексагональных GaN и AlN рассчитывалась многими методами [20], начиная с феноменологических, таких как k - p -метод, до первопринципных методов, таких как самосогласованный полнопотенциальный метод линейризованных присоединенных плоских волн (FPLAPW) в рамках приближения локальной плотности, первопринципные расчеты полной энергии, линейная комбинация атомных орбиталей (LCAO), различные псевдопотенциальные методы, в том числе эмпирического псевдопотенциала (ЭПМ). Известно, что первопринципные расчеты, использующие варианты метода функционала плотности, точно описывая дисперсию валентных зон, часто дают заниженные на 20–30% значения межзонных промежутков [21,22],

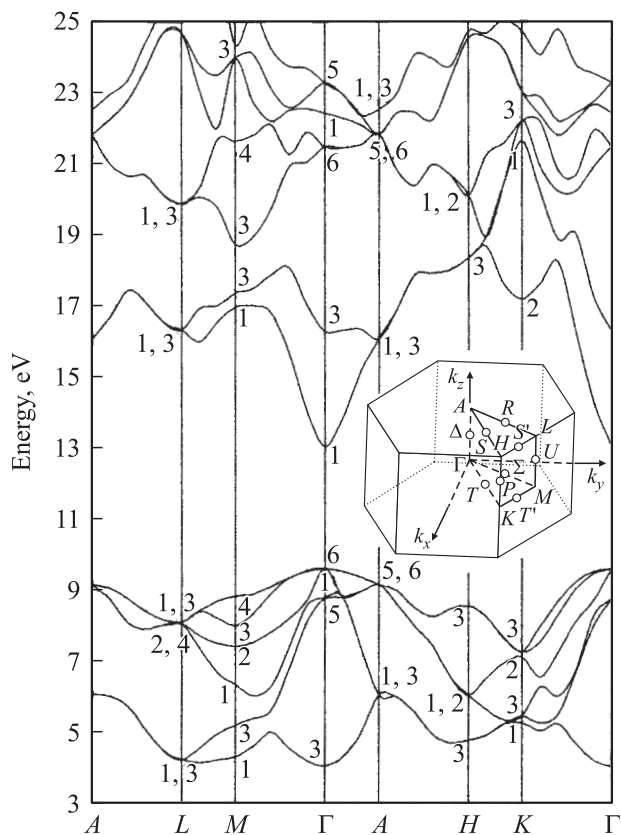


Рис. 1. Зонная структура GaN. На вставке — зона Бриллюэна для гексагональной решетки.

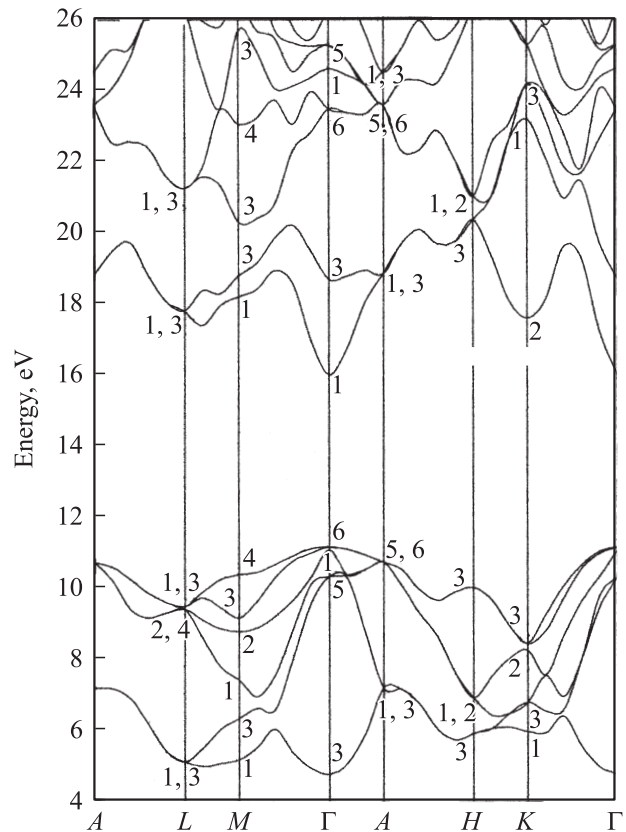


Рис. 2. Зонная структура AlN.

а метод Хартри-Фока дает существенно завышенные значения этих величин. В то же время ЭПМ позволяет получить для нитридов Ga и Al законы дисперсии всех валентных зон и зон проводимости, а также зонные параметры, такие как эффективные массы носителей, либо эквивалентные k - p -параметры, необходимые для моделирования приборов. В настоящее время большинство опубликованных работ по теоретическому определению технологически важных параметров нитридных систем основано на ЭПМ.

В данной работе зонная структура гексагональных GaN и AlN рассчитывалась эмпирическим псевдопотенциальным методом с использованием разложения волновой функции по 391 плоской волне, что соответствует кинетической энергии электрона $E = |\mathbf{G}_{\max}|^2 \approx 17.7 R_y$. Расчет проводился в точках и направлениях высокой симметрии в зоне Бриллюэна гексагональной решетки (см. рис. 1). Исходные значения форм-факторов псевдопотенциала $V(\mathbf{G})$ AlN и GaN взяты из [23] при комнатной температуре. Они были получены подгонкой межзонных промежутков под экспериментальные данные по оптическим спектрам поглощения и отражения. Зонные структуры GaN и AlN при 300 K представлены на рис. 1 и 2. Использование симметризованных комбинаций плоских волн для точек высокой симметрии позволило обозначить неприводимые представления, по которым преобразуются соответствующие электронные состояния.

Таблица 1. Сравнение энергий основных межзонных переходов в гексагональных кристаллах AlN и GaN

Вещество	Межзонное расстояние, эВ					
	$\Gamma_{1c}-\Gamma_{6v}$	$M_{1c}-\Gamma_{6v}$	$K_{2c}-\Gamma_{6v}$	$A_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$L_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$H_{3c}-\Gamma_{6v}$
AlN	4.84*	7.03*	6.43*	7.67*	6.64*	9.19*
	6.11 [20]	6.82 [25]	6.29 [25]	7.78 [25]	6.6 [25]	8.56 [25]
	6.05 [25]	4.93 [26]	4.36 [26]	5.57 [26]	4.59 [26]	7.14 [26]
	3.09 [26]	7.62 [27]	7.3 [27]	6.1 [30]	5.0 [30]	7.2 [30]
	6.28 [27]	5.5 [30]	4.8 [30]	8.3 [30]	6.9 [30]	9.5 [30]
	4.64 [28]	7.4 [30]	6.7 [30]	8.16 [31]	7.15 [31]	9.67 [31]
	4.4 [29]	7.78 [31]	7.09 [31]	8.13 [33]	9.99 [33]	10.38 [33]
	3.9 [30]			9.06 [34]	7.82 [34]	9.96 [34]
	5.8 [30]			9.06 [35]	7.82 [35]	9.96 [35]
	5.84 [31]					
	6.29 [32]					
	6.2 [33]					
	6.2 [34]					
	6.2 [35]					
	GaN	3.44*	7.35*	7.59*	6.46*	6.71*
3.5 [14]		5.94 [25]	6.35 [25]	5.31 [25]	5.49 [25]	7.47 [25]
3.47 [20]		4.63 [26]	4.57 [26]	4.28 [26]	3.99 [26]	6.6 [30]
3.44 [25]		6.45 [27]	6.97 [27]	4.6 [30]	4.4 [30]	8.3 [30]
1.63 [26]		5.1 [30]	4.9 [30]	6.1 [30]	6.0 [30]	8.51 [31]
3.65 [27]		6.5 [30]	6.6 [30]	5.89 [31]	5.95 [31]	6.62 [36]
2.71 [28]		6.58 [31]	6.6 [31]	5.0 [36]	5.54 [36]	
2.3 [30]		5.02 [36]	4.93 [36]			
3.5 [30]						
3.52 [31]						
6.2 [34]						
2.76 [36]						
6.2 [34]						
3.0 [37]						
3.0 [38]						
3.50 [39]						

Примечание. * — данная работа; [14] — спектры фотолюминесценции; [20] — метод модельного потенциала в приближении эмпирического псевдопотенциала; [25] — LMTO-метод в приближении атомных сфер и локальной плотности; [26] — метод нелокального псевдопотенциала; [27] — LMTO-метод; [28] — метод линейной комбинации ортогонализированных атомных орбиталей (OLCAO); [29] — метод линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO); [30] — *ab initio* метод псевдопотенциала в приближении локальной плотности; [30] — *ab initio* метод псевдопотенциала в приближении функции Грина и экранированного потенциала Кулона; [31] — метод нелокального псевдопотенциала; [32] — спектры отражения в УФ области; [33] — полуэмпирический метод сильной связи; [34] — метод ортогонализированных плоских волн; [35] — спектры поглощения; [36] — метод сохраняющего норму псевдопотенциала; [37] — метод сохраняющего норму псевдопотенциала; [38] — метод линейной комбинации атомных орбиталей в приближении локальной плотности; [39] — метод эмпирического псевдопотенциала.

В табл. 1 приведены энергии основных межзонных переходов, а также имеющиеся в литературе результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные. Сравнение показывает удовлетворительное согласие с псевдопотенциальными расчетами других авторов и экспериментальными результатами. Расчеты в приближении локальной плотности в рамках обобщенной теории функционала плотности дают заниженные результаты, особенно для не прямой ширины запрещенной зоны. Наши результаты очень чувствительны к выбору атомных форм-факторов и к величинам параметров решетки.

Чтобы получить достаточно надежные температурные зависимости, зонная структура вычислялась для 13 наборов форм-факторов для каждого вещества (табл. 2), определенных из (5) в температурном промежутке 0–600 К с интервалом 50 К. Мы оцени-

ли, как влияет температурная зависимость $G^2(T)/4\pi = \{3, 4, 8, 11, 12, 16\}/\{a^2(T)/a^2(0)\}$ на точность определения форм-факторов GaN, AlN через форм-факторы Ga, Al и N по методу, изложенному в [24]. Оказалось, что величина $G^2(T)$ в интервале 0–600 К изменится не более чем на 0.25%. Поэтому зависимостью от T в $V[G_i^2(a(T))]$ можно пренебречь.

Для учета изменения масштаба форм-факторов, связанного с тепловым расширением решетки исследуемых кристаллов, использовались функции $a(T)$ и $c(T)$, полученные из данных по зависимости коэффициента линейного расширения решетки от температуры [40,41] (табл. 3).

Среднеквадратичные отклонения атомов алюминия и азота в AlN при различных температурах взяты из [42], где они вычислялись с использованием эксперименталь-

Таблица 2. Температурная зависимость форм-факторов псевдопотенциалов атомов Ga и N в GaN и атомов Al и N в AlN

T, K	Форм-факторы псевдопотенциала Ga в GaN					Форм-факторы псевдопотенциала N в GaN				
	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)
0	-0.6145	-0.4761	-0.1157	0.0306	0.0520	-0.0707	0.0142	0.1531	0.1130	0.0896
50	-0.6140	-0.4757	-0.1155	0.0305	0.0519	-0.0706	0.0142	0.1529	0.1128	0.0894
100	-0.6135	-0.4753	-0.1153	0.0305	0.0518	-0.0705	0.0141	0.1524	0.1123	0.0890
150	-0.6128	-0.4746	-0.1150	0.0304	0.0516	-0.0704	0.0141	0.1519	0.1118	0.0886
200	-0.6121	-0.4739	-0.1148	0.0303	0.0515	-0.0703	0.0141	0.1513	0.1113	0.0881
250	-0.6110	-0.4730	-0.1144	0.0301	0.0512	-0.0701	0.0140	0.1507	0.1106	0.0875
300	-0.6100	-0.4720	-0.1140	0.0300	0.0510	-0.0700	0.0140	0.1500	0.1100	0.0870
350	-0.6088	-0.4709	-0.1136	0.0299	0.0507	-0.0698	0.0140	0.1493	0.1093	0.0863
400	-0.6078	-0.4700	-0.1132	0.0297	0.0505	-0.0697	0.0139	0.1485	0.1086	0.0858
450	-0.6066	-0.4689	-0.1128	0.0296	0.0503	-0.0695	0.0139	0.1478	0.1079	0.0852
500	-0.6054	-0.4678	-0.1124	0.0295	0.0500	-0.0693	0.0138	0.1471	0.1072	0.0846
550	-0.6042	-0.4667	-0.1120	0.0293	0.0498	-0.0691	0.0138	0.1463	0.1064	0.0840
600	-0.6029	-0.4656	-0.1116	0.0292	0.0495	-0.0690	0.0138	0.1455	0.1057	0.0834

T, K	Форм-факторы псевдопотенциала Al в AlN					Форм-факторы псевдопотенциала N в AlN				
	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)
0	-0.5944	-0.4723	-0.0894	0.0817	0.1156	-0.0303	0.0202	0.1123	0.0617	0.0216
50	-0.5940	-0.4719	-0.0893	0.0815	0.1153	-0.0303	0.0202	0.1122	0.0616	0.0216
100	-0.5935	-0.4713	-0.0891	0.0813	0.1149	-0.0302	0.0202	0.1119	0.0613	0.0215
150	-0.5928	-0.4707	-0.0888	0.0810	0.1145	-0.0302	0.0202	0.1115	0.0611	0.0214
200	-0.5921	-0.4700	-0.0886	0.0808	0.1142	-0.0301	0.0201	0.1110	0.0608	0.0213
250	-0.5911	-0.4690	-0.0883	0.0804	0.1136	-0.0301	0.0201	0.1105	0.0604	0.0211
300	-0.5900	-0.4680	-0.0880	0.0800	0.1130	-0.0300	0.0200	0.1100	0.0600	0.0210
350	-0.5888	-0.4669	-0.0877	0.0796	0.1124	-0.0299	0.0199	0.1094	0.0596	0.0208
400	-0.5876	-0.4658	-0.0873	0.0792	0.1118	-0.0298	0.0199	0.1088	0.0592	0.0207
450	-0.5863	-0.4645	-0.0870	0.0788	0.1112	-0.0298	0.0198	0.1082	0.0587	0.0205
500	-0.5849	-0.4633	-0.0866	0.0784	0.1106	-0.0297	0.0197	0.1076	0.0583	0.0204
550	-0.5835	-0.4620	-0.0862	0.0780	0.1099	-0.0296	0.0197	0.1070	0.0579	0.0202
600	-0.5822	-0.4608	-0.0859	0.0776	0.1093	-0.0295	0.0196	0.1064	0.0575	0.0200

Примечание. Все значения приведены в Ry.

Таблица 3. Температурная зависимость параметров решетки a , c и полных среднеквадратичных смещений атомов $\langle u^2 \rangle_{\text{Ga}}$, $\langle u^2 \rangle_{\text{Al}}$, $\langle u^2 \rangle_{\text{N}}$ в кристаллах GaN и AlN со структурой вюрцита

T, K	GaN				AlN			
	a , Å	c , Å	$\langle u^2 \rangle_{\text{Ga}}$, 10^{-16} см ²	$\langle u^2 \rangle_{\text{N}}$, 10^{-16} см ²	a , Å	c , Å	$\langle u^2 \rangle_{\text{Al}}$, 10^{-16} см ²	$\langle u^2 \rangle_{\text{N}}$, 10^{-16} см ²
0	3.1850	5.1835			3.1097	4.9783		
50	3.1851	5.1836	0.0039	0.0064	3.1097	4.9783	0.0029	0.0053
100	3.1854	5.1838	0.0043	0.0074	3.1098	4.9785	0.0037	0.0063
150	3.1858	5.1841	0.0051	0.0086	3.1100	4.9788	0.0045	0.0075
200	3.1862	5.1844	0.0058	0.0098	3.1105	4.9796	0.0052	0.0087
250	3.1867	5.1848	0.0069	0.0113	3.1112	4.9807	0.0063	0.0102
300	3.1872	5.1853	0.0079	0.0127	3.1120	4.9820	0.0073	0.0116
350	3.1878	5.1857	0.0090	0.0143	3.1129	4.9834	0.0084	0.0132
400	3.1885	5.1862	0.0099	0.0159	3.1140	4.9852	0.0094	0.0148
450	3.1891	5.1870	0.0110	0.0175	3.1151	4.9869	0.0105	0.0164
500	3.1898	5.1877	0.0120	0.0190	3.1165	4.9891	0.0115	0.0179
550	3.1906	5.1884	0.0131	0.0207	3.1177	4.9912	0.0126	0.0196
600	3.1915	5.1892	0.0141	0.0223	3.1191	4.9934	0.0136	0.0212

Таблица 4. Температурные коэффициенты изменения прямой (E_g^{dir}), не прямой (E_g^{ind}) запрещенных зон и энергий переходов E_1 ($L_{1,3c}-L_{1,3v}$) и E_2 ($H_{3c}-H_{3v}$) в гексагональных кристаллах GaN и AlN в температурном интервале 0–600 К

Вещество	dE_g^{dir}/dT		dE_g^{ind}/dT		dE_1/dT		dE_2/dT	
	0–300 К	300–600 К	0–300 К	300–600 К	0–300 К	300–600 К	0–300 К	300–600 К
GaN	–3.66*	–5.38*	–4.13*	–6.20*	–3.47*	–5.26*	–3.86*	–5.87*
	–3.1 [16]	–6.54 [16]			–2.9 [17]	–5.8 [17]	–2.88 [17]	–5.3 [15]
	–2.63 [19]	–5.59 [19]						–5.88 [17]
AlN	–5.29*	–7.74*	–4.68*	–7.19*	–3.93*	–6.29*	–4.69*	–7.49*
	–3.06 [19]	–7.34 [19]						

Примечание. * — данная работа, [15] — спектры поглощения; [16] — спектры поглощения; [17] — метод спектроскопической эллипсометрии; [19] — спектры поглощения. Все значения приведены в 10^{-4} эВ/К.

Таблица 5. Температурная зависимость межзонных расстояний в кристалле GaN

T, К	Межзонные расстояния, эВ									
	$K_{2c}-\Gamma_{6v}$	$M_{1c}-\Gamma_{6v}$	$L_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$\Gamma_{1c}-\Gamma_{6v}$	$A_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$H_{3c}-\Gamma_{6v}$	$M_{1c}-M_{4v}$	$K_{2c}-K_{3v}$	$L_{1,3c}-L_{1,3v}$	$H_{3c}-H_{3v}$
0	7.7227	7.4750	6.8323	3.5486	6.5644	8.8607	8.2677	10.0142	8.3418	9.9095
50	7.7088	7.4623	6.8202	3.5379	6.5540	8.8481	8.2555	10.0025	8.3310	9.8975
100	7.6951	7.4502	6.8084	3.5263	6.5434	8.8360	8.2439	9.9905	8.3204	9.8857
150	7.6715	7.4288	6.7879	3.5071	6.5257	8.8149	8.2237	9.9710	8.3023	9.8656
200	7.6511	7.4104	6.7701	3.4900	6.5101	8.7966	8.2062	9.9540	8.2867	9.8483
250	7.6185	7.3806	6.7416	3.4638	6.4857	8.7672	8.1781	9.9271	8.2618	9.8205
300	7.5874	7.3522	6.7144	3.4389	6.4624	8.7390	8.1511	9.9012	8.2378	9.7938
350	7.5526	7.3204	6.6840	3.4113	6.4363	8.7076	8.1209	9.8720	8.2110	9.7638
400	7.5224	7.2931	6.6578	3.3870	6.4135	8.6804	8.0948	9.8462	8.1875	9.7377
450	7.4878	7.2615	6.6276	3.3595	6.3875	8.6490	8.0647	9.8172	8.1608	9.7079
500	7.4539	7.2305	6.5981	3.3329	6.3622	8.6183	8.0352	9.7885	8.1345	9.6784
550	7.4179	7.1977	6.5667	3.3045	6.3352	8.5856	8.0039	9.7581	8.1067	9.6473
600	7.3835	7.1663	6.5368	3.2775	6.3093	8.5544	7.9738	9.7287	8.0799	9.6173

Таблица 6. Температурная зависимость межзонных расстояний в кристалле AlN

T, К	Межзонные расстояния, эВ									
	$K_{2c}-\Gamma_{6v}$	$M_{1c}-\Gamma_{6v}$	$L_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$\Gamma_{1c}-\Gamma_{6v}$	$A_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$H_{3c}-\Gamma_{6v}$	$M_{1c}-M_{4v}$	$K_{2c}-K_{3v}$	$L_{1,3c}-L_{1,3v}$	$H_{3c}-H_{3v}$
0	6.5622	7.1695	6.7769	5.0029	7.8108	9.3351	7.9502	9.2573	8.4376	10.4799
50	6.5485	7.1557	6.7634	4.9870	7.7967	9.3209	7.9374	9.2467	8.4263	10.4666
100	6.5296	7.1369	6.7448	4.9642	7.7767	9.3014	7.9196	9.2316	8.4103	10.4475
150	6.5085	7.1159	6.7242	4.9390	7.7545	9.2795	7.8996	9.2140	8.3922	10.4257
200	6.4884	7.0959	6.7044	4.9151	7.7331	9.2584	7.8802	9.1965	8.3745	10.4044
250	6.4561	7.0637	6.6729	4.8786	7.6999	9.2247	7.8494	9.1691	8.3464	10.3710
300	6.4254	7.0332	6.6431	4.8443	7.6684	9.1926	7.8200	9.1428	8.3196	10.3392
350	6.3911	6.9990	6.6097	4.8061	7.6332	9.1567	7.7870	9.1132	8.2896	10.3034
400	6.3578	6.9658	6.5773	4.7692	7.5989	9.1216	7.7548	9.0838	8.2600	10.2682
450	6.3214	6.9296	6.5420	4.7296	7.5619	9.0835	7.7198	9.0522	8.2281	10.2302
500	6.2852	6.8936	6.5070	4.6911	7.5254	9.0454	7.6848	9.0201	8.1959	10.1920
550	6.2477	6.8562	6.4706	4.6505	7.4874	9.0059	7.6486	8.9871	8.1628	10.1525
600	6.2118	6.8205	6.4359	4.6121	7.4511	8.9681	7.6138	8.9552	8.1308	10.1145

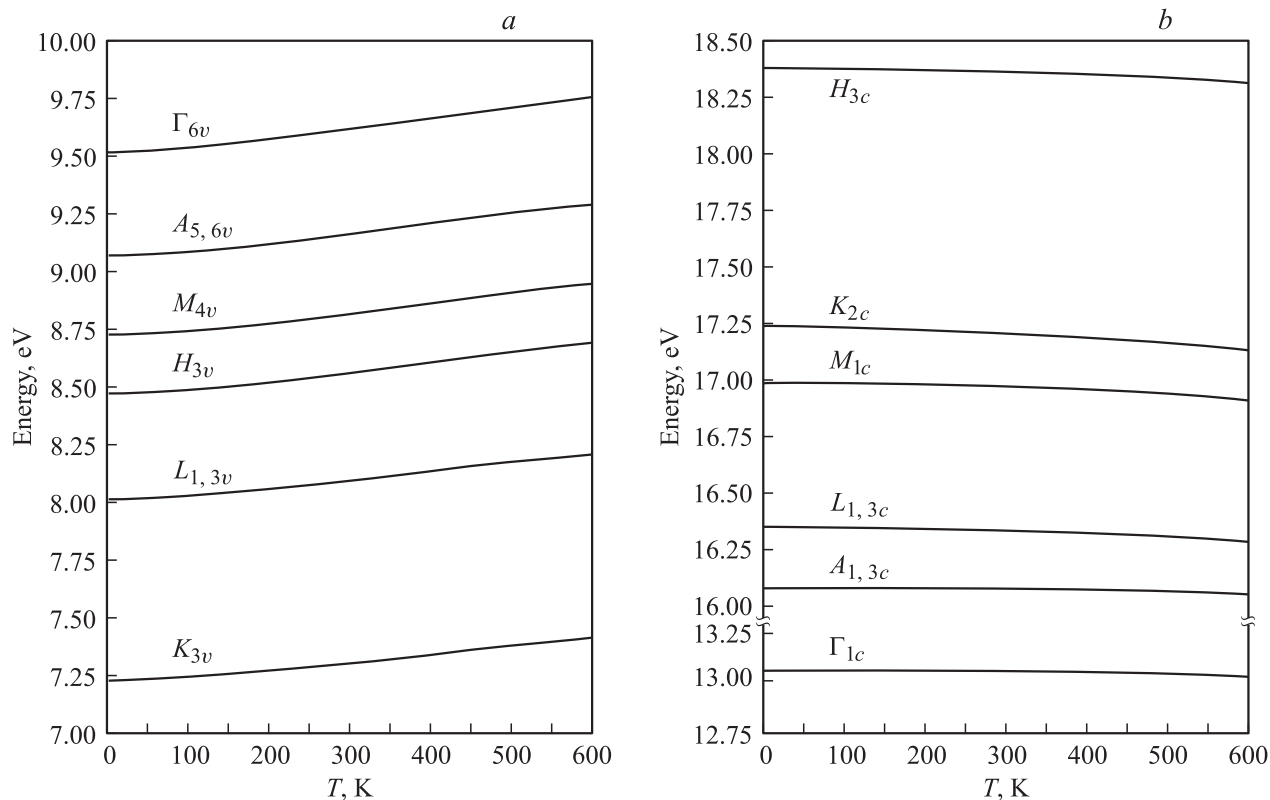


Рис. 3. Температурная зависимость одноэлектронных энергетических уровней в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна для кристалла GaN: *a* — верхние уровни валентной зоны; *b* — нижние уровни зоны проводимости.

ных значений квадратов структурных амплитуд в интервале $T = 85\text{--}670\text{ K}$. Среднеквадратичные смещения атомов галлия и азота в GaN получены в [43] также на основе рентгенографического определения структурных амплитуд атомов при комнатной температуре. Чтобы получить значения среднеквадратичных отклонений $\langle u^2 \rangle$ атомов в интервале $0\text{--}600\text{ K}$, мы воспользовались динамикой изменения $\langle u^2 \rangle$ в AlN вследствие подобию свойств этих соединений (табл. 3).

4. Исследование температурных коэффициентов энергий основных межзонных переходов и одноэлектронных уровней

На основе данных по зонной структуре, полученных в предыдущем разделе, рассчитаны температурные зависимости энергий основных межзонных переходов и одноэлектронных уровней в гексагональных нитридах Ga и Al, а также исследованы основные свойства и параметры этих зависимостей.

4.1. Гексагональный GaN

Анализ температурной зависимости актуальных уровней энергии зон проводимости и валентной, расположенных в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна

Γ , K , H , A , M и L (в решетке вюрцита), показал, что температурный коэффициент (α_T) изменения энергии уровней верхней валентной зоны — положительный и в среднем в 2–4 раза больше по абсолютной величине отрицательного температурного коэффициента энергии уровней нижней зоны проводимости в температурном интервале $0\text{--}600\text{ K}$. Таким образом, с ростом температуры уровни зон проводимости и валентной сближаются и ширины межзонных промежутков между верхней валентной зоной и нижней зоной проводимости уменьшаются. Средние скорости этого изменения в интервалах $0\text{--}300\text{ K}$ и $300\text{--}600\text{ K}$ представлены в табл. 4.

В табл. 5 представлены температурные зависимости энергий 10 основных межзонных переходов, а на рис. 3, *a, b* изображены зависимости от температуры энергий 12 одноэлектронных уровней в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна GaN. Ясно видно, что уровни зоны проводимости очень плавно опускаются, а уровни валентной зоны плавно, но в несколько раз быстрее поднимаются с ростом температуры, с температурными коэффициентами соответственно

$$\alpha_T^c = \left\langle \frac{dE_c}{dT} \right\rangle_{\text{GaN}} = -0.963 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К},$$

$$\alpha_T^v = \left\langle \frac{dE_v}{dT} \right\rangle_{\text{GaN}} = 3.62 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}.$$

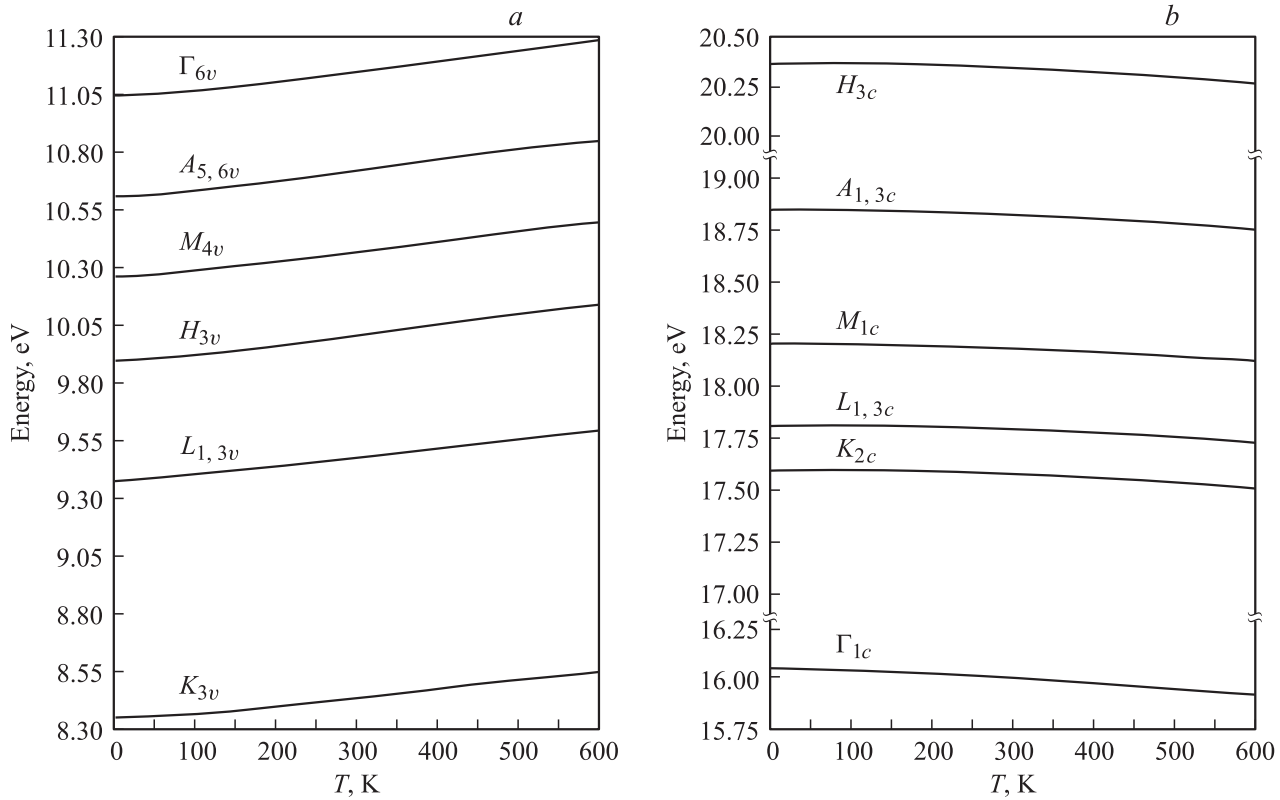


Рис. 4. Температурная зависимость одноэлектронных энергетических уровней в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна для кристалла AlN: *a* — верхние уровни валентной зоны; *b* — нижние уровни зоны проводимости.

По степени уменьшения подвижности рассчитанные нами уровни располагаются так: Γ_{6v} , $A_{5,6v}$, H_{3v} , M_{4v} , $L_{1,3v}$, K_{3v} , K_{2c} , M_{1c} , H_{3c} , $L_{1,3c}$, Γ_{1c} , $A_{1,3c}$. Таким образом, вершина валентной зоны является самым подвижным уровнем, что согласуется с литературными данными по температурной зависимости зонной структуры кубических полупроводников [5].

Детальный анализ данных табл. 5 показал, что как для уровней верхней валентной зоны, так и для уровней нижней зоны проводимости GaN температурный коэффициент растет с ростом температуры, т.е. $\langle d\alpha_T^v/dT \rangle_{\text{GaN}} > 0$, $\langle d\alpha_T^c/dT \rangle_{\text{GaN}} > 0$. Таким образом, имеют место соотношения:

$$\frac{\langle \alpha_T^v \rangle (300 - 600 \text{ K})}{\langle \alpha_T^v \rangle (0 - 300 \text{ K})} = 1.37, \quad \frac{\langle \alpha_T^c \rangle (300 - 600 \text{ K})}{\langle \alpha_T^c \rangle (0 - 300 \text{ K})} = 2.25.$$

4.2. Гексагональный AlN

На основе расчетов зонной структуры AlN при различных температурах были проанализированы температурные зависимости энергий уровней и межзонных переходов в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна Γ , K , H , A , M и L (в решетке вюртцита). Уровни энергий зон проводимости и валентной, аналогично GaN, плавно сближаются и энергии межзонных переходов уменьшаются. Средние скорости их изменения представлены в табл. 4.

В табл. 6 и на рис. 4, *a, b* показаны рассчитанные температурные зависимости 10 межзонных промежутков и 12 одноэлектронных уровней в точках Γ , K , H , A , M и L зоны Бриллюэна. Наблюдается плавное (с почти параллельным ходом кривых) понижение уровней зоны проводимости и повышение уровней валентной зоны. Расстановка уровней по степени подвижности имеет следующий вид: Γ_{6v} , H_{3v} , $A_{5,6v}$, M_{4v} , $L_{1,3v}$, K_{3v} , Γ_{1c} , H_{3c} , $A_{1,3c}$, K_{2c} , M_{1c} , $L_{1,3c}$. Вершина валентной зоны — по-прежнему самый подвижный уровень. При этом, аналогично GaN, $\langle d\alpha_T^v/dT \rangle_{\text{AlN}} > 0$, $\langle d\alpha_T^c/dT \rangle_{\text{AlN}} > 0$,

$$\frac{\langle \alpha_T^v \rangle (300 - 600 \text{ K})}{\langle \alpha_T^v \rangle (0 - 300 \text{ K})} = 1.18, \quad \frac{\langle \alpha_T^c \rangle (300 - 600 \text{ K})}{\langle \alpha_T^c \rangle (0 - 300 \text{ K})} = 3.19.$$

5. Заключение

Таким образом, решение системы уравнений методом эмпирического псевдопотенциала для рассмотренных нами соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ при разных температурах неизменно дает две группы уровней, разделенные запрещенной зоной. При этом уровни зоны проводимости плавно с почти параллельным ходом кривых $E_c(T)$ понижаются, а уровни валентной зоны $E_v(T)$ в 2–4 раза быстрее повышаются с ростом температуры. В результате межзонные промежутки уменьшаются с некоторой средней скоростью, равной температурному коэффициенту данного межзонного перехода.

В табл. 4 представлены рассчитанные нами температурные коэффициенты в интервалах 0–300 К, 300–600 К для прямой (E_g^{dir}) и не прямой (E_g^{ind}) запрещенных зон, а также двух прямых переходов E_1 ($L_{1,3c}-L_{1,3v}$) и E_2 ($H_{3c}-H_{3v}$), наблюдаемых экспериментально в гексагональном кристалле GaN. Данные таблицы свидетельствуют об удовлетворительном согласии расчета с экспериментом при низких температурах и хорошем согласии при температурах выше комнатной. Сравнивая результаты, необходимо принять во внимание существенные расхождения в значениях температурных коэффициентов, полученных разными экспериментальными методами.

Список литературы

- [1] S. Strite, H. Morkoc. J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 1237 (1992).
- [2] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van-Overstraeten. J. Appl. Phys., **87**, 965 (2000).
- [3] T. Vurgafman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan. J. Appl. Phys., **89**, 5815 (2001).
- [4] Q. Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Yoshida. Phys. Rev. B, **64** (11), 113 105 (2001).
- [5] В.В. Соболев, В.В. Немошкленко. *Электронная структура твердых тел в области фундаментального поглощения* (Киев, Наук. думка, 1992).
- [6] С.М. Зубкова, Л.Н. Русина, Е.В. Смелянская. ФТП, **37** (3), 257 (2003).
- [7] Ch. Keffer, T.M. Hayes, A. Bienenstock. Phys. Rev. Lett., **21**, 1676 (1968).
- [8] Y.W. Tsang, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **3**, 1254 (1971).
- [9] H.Y. Fan. Phys. Rev., **82**, 900 (1951).
- [10] C.K. Kim, P. Lautenschlager, M. Cardona. Sol. St. Commun., **59**, 797 (1986).
- [11] K. Baumann. Phys. Status Solidi B, **63**, K71 (1974).
- [12] Y.F. Tsay, B. Gong., S.S. Mitra, J.F. Vetelino. Phys. Rev. B, **6** (6), 2330 (1972).
- [13] Y.F. Tsay, S.S. Mitra, J.F. Vetelino. J. Phys. Chem. Sol., **34**, 2167 (1973).
- [14] B. Monemar. Phys. Rev. B, **10** (2), 676 (1974).
- [15] Y.P. Varshny. Physica, **34**, 149 (1967).
- [16] H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, T.D. Moustakas. J. Appl. Phys., **76** (4), 2429 (1994).
- [17] S. Logothetidis, J. Petalas, M. Cardona, T.D. Moustakas. Phys. Rev. B, **50** (24), 18 017 (1994).
- [18] P. Lautenschlager, M. Gorriga, M. Cardona. Phys. Rev. B, **36**, 4813 (1987).
- [19] Q.X. Guo, A. Yoshida. Jap. J. Appl. Phys., Pt 1, **33**, 2453 (1994).
- [20] D. Fritsch, H. Schmidt, M. Grundmann. Phys. Rev. B, **67** (23), 235 205 (2003).
- [21] W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong, J.B. Xia. J. Appl. Phys., **79**, 188 (1996).
- [22] M. Suzuki, T. Uenoyama, A. Yanase. Phys. Rev. B, **52**, 8132 (1995).
- [23] J.A. Sanjurjo, E. López-Cruz, P. Vogl, M. Cardona. Phys. Rev. B, **28** (8), 4579 (1983).
- [24] H.-G. Junginger, W. Haering. Phys. Status Solidi, **37**, 709 (1970).
- [25] N.E. Christensen, I. Gorczyca. Phys. Rev. B, **50** (7), 4397 (1994).
- [26] P.E. Van Camp, V.F. Van Doren, J.T. Devreese. Phys. Rev. B, **44**, 9056 (1991).
- [27] K. Kim, W.R. Lambrecht, B. Segal. Phys. Rev. B, **53** (24), 16 310 (1996).
- [28] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B, **48**, 4335 (1993).
- [29] W.Y. Ching, B.N. Harmon. Phys. Rev. B, **34** (8), 5305 (1986).
- [30] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, S.G. Louie. Phys. Rev. B, **48**, 11 810 (1993).
- [31] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, G. Ghione, K.F. Brennan. J. Appl. Phys., **88**, 6467 (2000).
- [32] S. Loughin, R.H. French, W.Y. Ching, Y.N. Xu, G.A. Slack. Appl. Phys. Lett., **63**, 1182 (1993).
- [33] A. Kobayashi, O.F. Sankey, S.M. Volz, J.D. Dow. Phys. Rev. B, **28** (2), 935 (1983).
- [34] B. Heida, K. Hauptmanova. Phys. Status Solidi, **36**, K95 (1969).
- [35] P.B. Perry, R.F. Rutz. Appl. Phys. Lett., **33**, 319 (1978).
- [36] M. Palumbo, C.M. Bertoni, L. Reining, F. Finocchi. Physica B, **185**, 404 (1993).
- [37] B.J. Min, C.T. Chan, K.M. Ho. Phys. Rev. B, **45**, 1159 (1992).
- [38] G.L. Zhao, D. Bagayoko, T.D. Williams. Phys. Rev. B, **60**, 1563 (1999).
- [39] Y.C. Yeo, T.C. Chong, M.F. Li. J. Appl. Phys., **83**, 1429 (1998).
- [40] G.A. Slack, S.F. Bartram. J. Appl. Phys., **46** (1), 89 (1975).
- [41] А.У. Шелег, В.А. Савастенко. Вестн. АН СССР, сер. физ.-мат., **3**, 126 (1976).
- [42] N.N. Sirota, A.I. Olekhnovich, N.M. Olekhnovich. Acta Cryst. A, **24**, 639 (1968).
- [43] Н.Н. Сирота, А.У. Шелег. Докл. АН СССР, сер. физика, **208**, 321 (1973).

Редактор Л.В. Шаронова

Temperature dependence of the band structure of semiconductor compounds of the wurtzite type: GaN, AlN

T.V. Gorkavenko, S.M. Zubkova*, L.N. Rusina*

Department of Physics,
T. Shevchenko National University of Kiev,
03680 Kiev, Ukraine

* Frantzevich Institute for Problems
of Material Science,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03680 Kiev, Ukraine

Abstract Temperature dependences of energies of some actual extrema and the principal interband transitions in hexagonal modifications of GaN and AlN have been calculated by the empirical pseudopotential method. Electron-phonon interaction temperature dependence effect on the crystal band structure has been taken into account using the Debye-Waller factors as well as a lattice expansion effect has been taken into consideration using the temperature dependence of the linear expansion coefficient. The peculiarities of the temperature dependences of electron level and interband transition energies are discussed in detail. The results obtained are in good agreement with experimental data.