

# Уровень локальной зарядовой нейтральности и закрепление уровня Ферми в облученных нитридах $wz-A^{III}N$ (BN, AlN, GaN, InN)

© В.Н. Брудный\*<sup>¶</sup>, А.В. Кособуцкий<sup>+</sup>, Н.Г. Колин<sup>×</sup>

\* Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия

<sup>+</sup> Кемеровский государственный университет,  
650043 Кемерово, Россия

<sup>×</sup> Обнинский филиал ФГУП „НИФХИ им. Л.Я. Карпова“,  
249033 Обнинск, Россия

(Получена 26 января 2009 г. Принята к печати 13 марта 2009 г.)

На основе теории функционала плотности (DFT-GGA) и метода специальных точек рассчитаны электронные спектры и энергетическое положение уровня локальной зарядовой нейтральности (CNL) в соединениях BN, AlN, GaN и InN со структурой вюрцита с использованием различных эвристических моделей. Показано, что с ростом атомного веса катиона в соединениях  $wz-A^{III}N$  имеет место смещение уровня CNL из положения вблизи середины запрещенной зоны в соединениях BN и AlN в верхнюю половину запрещенной зоны в GaN и в область разрешенных энергий зоны проводимости в InN, что определяет полуизолирующие свойства BN и AlN,  $n$ -тип проводимости GaN и  $n^+$ -тип проводимости InN при насыщении нитридов  $wz-A^{III}N$  собственными дефектами решетки при высокоэнергетическом облучении.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.up, 61.80.Az, 61.82.Fk

## 1. Введение

Полупроводниковые соединения на основе азота  $A^{III}N$  (BN, AlN, GaN, InN) и их твердые растворы привлекают большое внимание как перспективные материалы при производстве инжекционных светодиодов и лазеров, солнечных элементов, устройств СВЧ техники, приборов высокотемпературной и высокоэнергетической электроники. Характерная особенность этих соединений — несовершенство получаемых в настоящее время материалов и существенное влияние ростовых дефектов на свойства нитридов  $A^{III}N$  и приборов на их основе. С этим, в частности, связывают трудности легирования нитридов химическими примесями, в частности устойчивый  $n^+$ -тип проводимости InN, высокое удельное сопротивление соединений BN и AlN. Кроме того, перспективы использования рассматриваемых материалов и приборов на их основе в околоземном пространстве, а также при изготовлении детекторов ядерного излучения, ставят вопрос об их устойчивости к воздействию жесткой радиации. Поэтому проблеме исследования собственных дефектов решетки и их влияния на свойства нитридов в настоящее время уделяется большое внимание, главным образом с применением теоретических методов вследствие трудностей выращивания данных материалов. При этом в условиях дефицита информации о природе и параметрах собственных дефектов решетки широкое распространение при прогнозировании свойств дефектных нитридов получила концепция собственного уровня локальной зарядовой нейтральности (CNL), на основе которой можно оценить электронные свойства объемного дефектного материала, в частности материала, подвергнутого воздействию

жесткой радиации или глубокой пластической деформации.

Понятие о CNL было впервые сформулировано при исследованиях межфазных границ металл/полупроводник как энергии, разделяющей наведенные металлом целевые состояния туннельного типа соответственно от зоны проводимости и валентной зоны полупроводника, вблизи которых закрепляется уровень Ферми в приповерхностном слое полупроводникового материала [1,2]. Позднее было отмечено, что высота барьера металл/полупроводник  $F_{bs}$  и „предельное“ положение уровня Ферми в объемном полупроводнике  $F_{im}$ , облученном высокоэнергетическими частицами, количественно близки [3]. Это указывает на единство физической природы закрепления электронного химического потенциала на межфазной границе и в объеме дефектного кристалла. Это позволяет использовать CNL как для оценки электронных свойств дефектного полупроводника, так и для построения энергетической диаграммы межфазной границы.

## 2. Методы расчета уровня CNL в полупроводниках

В настоящее время при расчетах уровня CNL в полупроводниках используется ряд моделей, в которых данный уровень отождествляется с точкой ветвления комплексной зонной структуры кристалла [4]. В трехмерном кристалле величина CNL определяется как энергия, вблизи которой происходит смена донорно-акцепторного характера целевых состояний полупроводника [5–7]. Привлекательность этих моделей состоит в том, что для расчета уровня зарядовой нейтральности используются только электронные спектры идеального кристалла, что

<sup>¶</sup> E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

определяет CNL как собственный уровень локальной зарядовой нейтральности полупроводника.

Наибольшее распространение получили модели, в которых уровень CNL отождествляется с точкой ветвления, расположенной в середине запрещенной зоны одномерного кристалла [8]. В качестве такой энергетической щели в трехмерном случае используется усредненная по зоне Бриллюэна энергетическая щель полупроводника  $\langle E_G \rangle$ , так что величина CNL оценивается как значение  $\langle E_G \rangle / 2$  [6,9].

Наибольшую известность при определении положения уровня CNL на границе металл/полупроводник получила модель, в которой уровень зарядовой нейтральности определяется как энергия, где достигается локальная электронейтральность в приповерхностном слое полупроводника, а плотность наведенных щелевых состояний при данной энергии минимальна [5]:

$$G_0(E, \text{CNL}) = 0. \quad (1)$$

Здесь энергия  $E$  зависит только от зонного спектра идеального кристалла и при  $E = \text{CNL}$  парциальные вклады в усредненную по объему элементарной ячейки функцию Грина  $G_0(E, \text{CNL})$  от валентных зон  $|G_v(E, \text{CNL})|$  и от зон проводимости  $|G_c(E, \text{CNL})|$  равны. Обычно расчеты в данной модели выполняются для одномерного случая, и в кристаллах сфалерита (zb-кристаллах) при оценках CNL используется неполярное направление  $\langle 110 \rangle$ , которое дает наибольший вклад в определяемую величину.

В работе [10] выражение для расчета положения CNL было сформулировано, исходя из принципов статистической физики, на случай вычисления химического потенциала для электронной подсистемы из щелевых состояний кристалла:

$$\frac{\partial G_0(E, \text{CNL})}{\partial E} = 0. \quad (2)$$

В данном случае уравнение (2) выступает как условие электронейтральности на локальном щелевом состоянии, которое выполняется для связанных с валентной зоной положительных и связанных с зоной проводимости отрицательных зарядов. Здесь уровень CNL в отличие от выражения (1) связан с точкой ветвления комплексной зонной структуры кристалла, поскольку вычисления ведутся по валентным состояниям, которые соответственно связаны точками ветвления с состояниями зоны проводимости. Расчеты CNL для большой группы полупроводников с использованием выражения (2) были впервые опубликованы в [6].

Известно, что при оценке разрывов зон в гетеропазах широко используются уровни остовных состояний атомов полупроводника или глубокие энергетические уровни переходных металлов [11]. Результаты таких оценок практически не зависят от природы создаваемых

глубоких состояний. Это позволяет отыскивать уровень CNL как наиболее локализованное (наиболее глубокое) щелевое состояние в энергетическом интервале вблизи минимальной запрещенной зоны полупроводника [7,12,13]:

$$\frac{\partial^2 G_0(E, \text{CNL})}{\partial E^2} = 0. \quad (3)$$

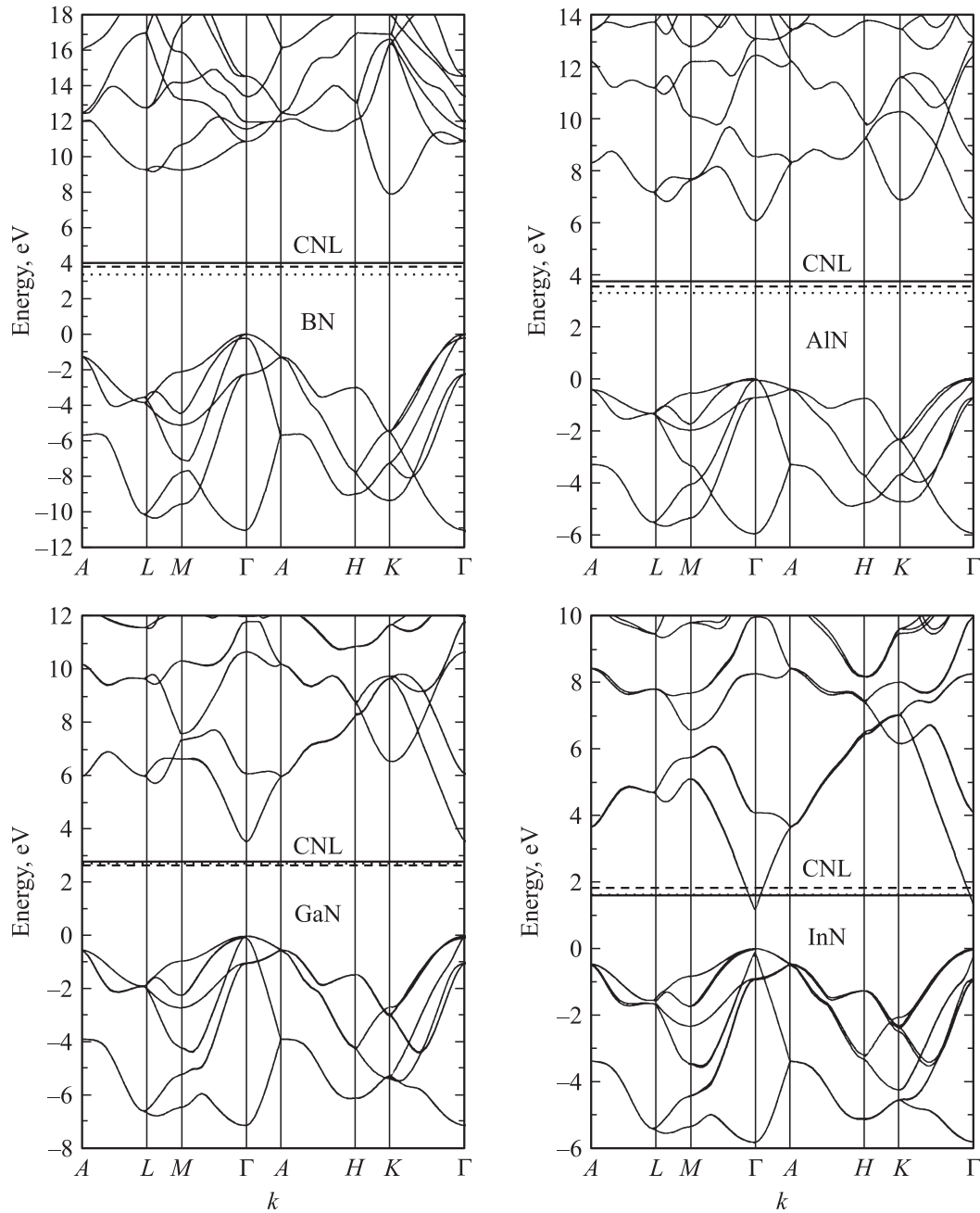
При этом анализ выражений (1)–(3) показывает, что решения этих уравнений находятся вблизи точки перегиба функции Грина и ее производных, где расположены наиболее „короткие“ щелевые состояния кристалла и поэтому получаемые в моделях (1)–(3) значения CNL также оказываются близки друг другу [7].

В данной работе при расчете энергии CNL в вюрцитных wz-структурах BN, AlN, GaN и InN были использованы модели  $\langle E_G \rangle / 2$ , (2) и (3) (см. рис. 1). В следующем разделе приводятся детали расчетов необходимых зонных энергий нитридов и анализа сходимости полученных результатов.

### 3. Метод расчета зонных спектров нитридов

Зонные спектры кристаллов  $\text{A}^{\text{III}}\text{N}$  были вычислены из первых принципов в рамках теории функционала плотности (DFT) с применением ультрамягких псевдопотенциалов, полученных с использованием в качестве базисных функций Бесселя [14]. Расчеты для BN и AlN выполнялись с использованием скалярно-релятивистских псевдопотенциалов, а для GaN и InN — полнорелятивистских (учитывающих спин-орбитальное взаимодействие) при экспериментальных значениях структурных параметров кристаллов  $a$  и  $c$  [15,16]. Параметр  $u$ , задающий относительное смещение двух гексагональных подрешеток атомов катионов и анионов вдоль оси  $c$ , был выбран равным 0.375, что соответствует его значению в идеальной структуре вюрцита. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA-PBE [17]). Электронные волновые функции раскладывались в ряд по плоским волнам с энергией до 40 Ry, при самосогласованных вычислениях уровень сходимости по полной энергии определялся величиной  $10^{-8}$  Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна велось по методу специальных точек Монкхорста–Пака [18] на сетке  $4 \times 4 \times 2$ . Все расчеты выполнялись с использованием программного пакета PWscf [19].

Известно, что метод DFT-LDA/GGA, хорошо описывая основное состояние многоэлектронной системы, существенно занижает состояния зоны проводимости кристалла по сравнению с их экспериментальными значениями, что является следствием допусаемых приближениями LDA/GGA упрощений при расчете обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}$ , которые приводят к появлению электронного самодействия и потере свойства разрывности производной  $E_{xc}$ . Поэтому для получения



**Рис. 1.** Зонные спектры кристаллов wz-(BN, AlN, GaN, InN). Пунктирной, точечной и сплошной прямыми обозначены положения уровня CNL, рассчитанные в модели  $\langle E_g \rangle^{sp}/2$  и в соответствии с выражениями (2) и (3).

более точных электронных энергий зон проводимости возникает необходимость коррекции результатов, получаемых в рамках стандартной теории DFT-LDA/GGA. Наиболее простым способом получить близкие к эксперименту результаты является применение так называемого „оператора ножниц“ („scissors operator“), приводящее к изменению ширины запрещенной щели путем жесткого сдвига зон проводимости в область более высоких энергий [20,21]. Успехи, достигаемые с использованием „оператора ножниц“, основаны на тесной близости дисперсионной зависимости  $E(\mathbf{k})$  энергий

зоны проводимости, определяемой из решения уравнений Кона–Шэма и в рамках квазичастичной теории. Эта близость определяется тем фактом, что одночастичные энергии и волновые функции могут рассматриваться как начальное приближение к квазичастичным состояниям [22].

Жесткий сдвиг зон проводимости расчетного энергетического спектра обычно проводят до достижения экспериментального значения минимальной ширины энергетической щели  $E_g$  кристалла. В данной работе была проведена коррекция расчетной величины средней энер-

Таблица 1. Значения основных межзонных зазоров в кристаллах wz-A<sup>III</sup>N, эВ

Кристалл	$\Gamma_c - \Gamma_v$	$A_c - \Gamma_v$	$K_c - \Gamma_v$	$H_c - \Gamma_v$	$L_c - \Gamma_v$	$M_c - \Gamma_v$
wz-BN	10.85 (11.1 [31])	11.96 (12.6 [31])	7.86 (7.23 [31])	12.09 (12.2 [31])	9.24 (9.0 [31])	9.22 (9.3 [31])
wz-AlN	6.04 (6.25 [15])	8.26 (8.06*)	6.84 (6.74*)	9.25 (9.34*)	7.14 (6.87*)	7.61 (7.30*)
wz-GaN	3.53 (3.51 [15])	6.09 (6.05*)	6.26 (6.63*)	8.43 (8.09*)	5.92 (5.94*)	6.57 (6.38*)
wz-InN	1.17 (0.78 [15])	3.64 (3.63 [30])	6.14 (6.08 [30])	6.44 (6.70 [30])	4.69 (4.74 [30])	5.11 (5.31 [30])

Примечание. \*Данные, полученные усреднением результатов работ [26–29].

гетической щели кристалла  $\langle E_G \rangle$ , которая оценивалась в полупроводниках с решеткой вюрцита на основе выражения [23]

$$\langle E_G \rangle \approx \frac{1}{6} [E(\Gamma) + E(A) + 2E(K) + 2E(H)]. \quad (4)$$

Здесь  $E(\Gamma)$ ,  $E(A)$ ,  $E(K)$  и  $E(H)$  — энергетические зазоры в точках  $\Gamma$ ,  $A$ ,  $K$ ,  $H$  зоны Бриллюэна кристалла соответственно. В предлагаемом подходе величина сдвига зон  $\Delta$  определяется как разность экспериментального  $\langle E_G \rangle_{\text{exp}}$  и теоретического  $\langle E_G \rangle_{\text{theor}}$  значений средней ширины запрещенной зоны:

$$\Delta = \langle E_G \rangle_{\text{exp}} - \langle E_G \rangle_{\text{theor}}. \quad (5)$$

При таком варианте сдвига учитывается, что основной вклад в величину CNL в полупроводнике дают как раз точки  $A$ ,  $K$  и  $H$  и именно их „правильное“ энергетическое положение представляет наибольший интерес при оценке данной величины в вюрцитных полупроводниках.

Коррекция положения расчетных зон проводимости требует определения экспериментальных значений межзонных переходов в ряде точек зоны Бриллюэна рассматриваемых соединений. Из экспериментальных и теоретических данных по зонной структуре рассматриваемых соединений качественные особенности строения их запрещенной зоны хорошо известны. По характеру запрещенной зоны соединения со структурой вюрцита wz-(AlN, GaN, InN), а также сфалерита zb-(GaN, InN) являются прямозонными, тогда как wz-BN, zb-BN, zb-AlN — непрямозонными материалами с дном зоны проводимости в точке  $X$  зоны Бриллюэна кубических кристаллов и в точке  $K$  в wz-BN. Однако, несмотря на активное изучение нитридов A<sup>III</sup>N, в количественном отношении достаточно точно определена лишь величина  $E_g$  [15,16,24,25]. Поэтому после тщательного анализа литературных источников в качестве хорошей оценки значений зонных параметров в тех точках зоны Бриллюэна, где эксперимент отсутствует, в данной работе использовались теоретические данные [26–31], определенные в основном из DFT-расчетов с квазичастичными

поправками (DFT-GW), а также методом эмпирического псевдопотенциала. Критерием отбора теоретических работ было получение в них в рамках современных расчетных методов близких к экспериментальным значений ширины запрещенной зоны. Заметим, что этому требованию хорошо удовлетворяют первопринципные расчеты с использованием GW-приближения, которые позволяют определять  $E_g$  с точностью порядка 0.1 эВ.

В настоящее время наибольшее количество исследований зонных спектров выполнено для GaN, AlN, наименьшее — для BN. Из выделенных нами источников [26–31] близкие к экспериментальным данным значения минимальной ширины запрещенной зоны для гексагональной и кубической модификаций GaN, AlN были получены в [26] из DFT-GW-расчетов и в [27–29] методом эмпирического псевдопотенциала. Разброс вычисленных в работах [26–29] величин межзонных переходов в боковых точках зоны Бриллюэна имеет значения от 1 до 2 эВ, поэтому эти данные были нами усреднены (табл. 1).

Определение зонных параметров для InN оказалось более сложной задачей по сравнению с задачей для остальных рассматриваемых нитридов. Лишь сравнительно недавно общепринятое на уровне 2 эВ значение его минимальной запрещенной зоны подверглось переоценке и более точные опыты дают существенно меньшие величины 0.65–0.8 эВ [32,33]. Соответственно имеются и различные теоретические результаты расчета зонного спектра InN. Как следует из литературы, а также наших расчетов, учет обменно-корреляционных эффектов в рамках стандартной реализации LDA или GGA приводит к неверному обнаружению металлических свойств у данного соединения, что является следствием завышения расположения  $4d$ -состояний In в рамках метода DFT-LDA, которое приводит к сдвигу валентной зоны, построенной преимущественно из  $2p$ -состояний азота, в область более высоких энергий. Коррекция самодействия (SIC) и последующие квазичастичные поправки позволяют улучшить теоретические результаты [30]. В данной работе указанный недостаток позволило обойти применение „метода ножниц“, при

этом в качестве опорных значений были выбраны зонные параметры нитридов из работы [30].

Для BN имеется существенный разброс экспериментальных данных даже по величине  $E_g$ . Так, для wz-BN величина  $E_g$  задается диапазоном значений 4.5–5.5 эВ, тогда как для кубической модификации этого соединения имеется интервал 6.1–6.4 эВ [16]. Из теоретических исследований электронного строения BN в отношении точности определения межзонных интервалов заслуживает внимания работа [31], в которой для кубической и двух гексагональных модификаций кристалла BN из DFT-GW-расчетов определены величины основных межзонных переходов, а также их зависимость от давления и напряжения решетки. Согласно этим расчетам, в кристаллическом zb-BN значение  $E_g = 6.63$  эВ, что близко вышеприведенным опытным данным [16]. Для гексагонального кристалла wz-BN расчеты [31] приводят к величине  $E_g = 7.23$  эВ и для данной структуры имеется существенная разница с данными [16]. Однако с учетом общей закономерности увеличения ширины запрещенной щели при переходе от структуры сфалерита к структуре вюрцита результаты [31] выглядят более оправданными. Поэтому при коррекции результатов выполненных нами расчетов зонной структуры wz-BN мы целиком опирались на теоретические зонные параметры [31].

В табл. 1 приведены величины межзонных переходов рассматриваемых соединений из наших собственных DFT-GGA-расчетов после сдвига зон проводимости в соответствии с выражением (5) и из описанных выше работ, которые мы использовали при оптимизации собственных результатов перед вычислением уровня CNL. Используемый нами метод позволяет получить равномерно близкие к „эталонным“ зонным параметрам результаты. При этом некоторое превышение скорректированного значения  $E_g$ , преимущественно в соединении InN, несущественно сказывается на величине CNL вследствие незначительного вклада  $\Gamma$ -экстремума в эту величину.

Расчеты энергетического положения уровня CNL в модели  $\langle E_G \rangle / 2$  проводились с использованием точек сетки  $16 \times 16 \times 8$  (без смещений, 150 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна). Это дало сходимость значения CNL для исследованных материалов в пределах 0.005 эВ. Этот же набор специальных точек использовался и при вычислениях в моделях (2) и (3). Предварительные расчеты CNL показали большую зависимость этой величины от числа зон, энергии которых учитываются при суммировании в (2) и (3). Для получения достаточно хорошей сходимости на уровне нескольких сотых долей эВ в случае модели (2) потребовался учет до 300 энергетических зон рассматриваемых соединений, тогда как в случае модели (3) вполне достаточным оказались расчеты с использованием 100 зон. Эта разница обусловлена более быстрым убыванием слагаемых суммы по энергетическому спектру в выражении (3) [12] при удалении от интервала энергий

запрещенной щели. Полученные результаты расчетов CNL в моделях  $\langle E_G \rangle / 2$ , (2) и (3) приведены в табл. 2 и на рис. 2. В табл. 2 также представлены известные экспериментальные данные по закреплению уровня Ферми в облученных полупроводниках  $F_{\text{lim}}$ , на границе металл/полупроводник  $F_{\text{bs}}$  и полупроводниковая гетеропара  $F_{\text{hp}}$ , а также на поверхности полупроводника  $F_{\text{ss}}$  в вюрцитных нитридах.

## 4. Результаты и их обсуждение

В настоящее время основное число исследований CNL в wz-A<sup>III</sup>N выполнены в рамках модели полупроводника с изотропной энергетической щелью  $\langle E_G \rangle$ . В качестве такой щели используется энергетический зазор между зоной проводимости и валентной зоной полупроводника, усредненный по всей зоне Бриллюэна кристалла, рассчитанный с использованием специальных точек общего типа  $\langle E_G \rangle^{\text{gsp}}$  либо с использованием точек высокой симметрии  $\langle E_G \rangle^{\text{ssp}}$  [23]. Иногда в качестве первого приближения при оценке значения  $\langle E_G \rangle$  используется энергетический зазор между потолком валентной зоны и ближайшим непрямым экстремумом зоны проводимости кристалла  $\langle E_G \rangle^{\text{ind}}$  [34].

Наибольшее число расчетов в настоящее время выполнено для соединения wz-InN. Это самый узкозонный материал среди нитридов группы A<sup>III</sup>N, что требует высокой точности расчетов. К тому же данное соединение проявляет „необычные“ свойства — имеет высокую плотность свободных электронов, до  $10^{17} - 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, в нелегированном ростовом материале. Среди этих расчетов можно отметить значение CNL  $\approx 1.5$  эВ, полученное в рамках модели  $\langle E_G \rangle$  [30,33], величину 1.78 эВ в модели  $\langle E_G \rangle^{\text{ind}}$  [34], значение 1.51 эВ, полученное в приближении сильной связи [35], значение 1.87 эВ, полученное с использованием функции Грина [36], и величину 1.88 эВ из расчетов *ab initio* [37], а также значение 1.88 эВ, полученное авторами [36] при анализе данных [38]. Это дает среднее расчетное значение CNL =  $E_v + 1.74$  эВ для wz-InN.

В табл. 2 представлены значения CNL в wz-InN, выполненные в данной работе в моделях  $\langle E_G \rangle^{\text{gsp}}$ ,  $\langle E_G \rangle^{\text{ssp}}$  и  $\langle E_G \rangle^{\text{ind}}$ . Как следует из представленных данных, полученные расчетные значения CNL для wz-InN в целом близки литературным данным и экспериментальным значениям предельного положения уровня Ферми  $F_{\text{lim}} = E_v + 1.6$  эВ в облученном протонами wz-InN [33], а также положению уровня Ферми на поверхности данного соединения  $F_{\text{ss}} \approx 1.83$  эВ [34] и 1.64 эВ [39]. Следует отметить, что в оценке величины CNL в wz-InN имеется расхождение около 0.15–0.20 эВ между значениями CNL, полученными в рамках модели диэлектрической щели, и расчетами в соответствии с выражениями (2) и (3). Соответствующая разница имеется и для экспериментальных значений  $F_{\text{lim}}$  и  $F_{\text{ss}}$ . Все это требует дальнейших

**Таблица 2.** Расчетные значения CNL в модели кристалла с изотропной щелью с использованием специальных точек общего типа ( $\langle E_G \rangle^{gsp}/2$ ), с использованием точек высокой симметрии ( $\langle E_G \rangle^{ssp}/2$ ) в соответствии с выражением (4), с использованием непрямого зазора  $\langle E_G \rangle^{ind}/2$ , а также значения CNL, полученные в соответствии с выражениями (2) и (3). Экспериментальные значения положения уровня Ферми  $F_{lim}$ ,  $F_{bs}$ ,  $F_{hp}$ ,  $F_{ss}$ ,  $I_{ph}^{(1)}$  и  $EA$  — оценочные значения первого потенциала ионизации и величины электронного сродства  $wz-A^{III}N$ . (Все значения относительно потолка валентной зоны, эВ)

Полупроводник	$\langle E_G \rangle^{gsp}/2$	$\langle E_G \rangle^{ssp}/2$	$\langle E_G \rangle^{ind}/2$	CNL (2)	CNL (3)	$F_{lim}, F_{bs}, F_{hp}, F_{ss}$	$I_{ph}^{(1)}$	$EA$
wz-BN	3.85	3.73	3.93(K)	3.35	4.01	—	8.47	1.24
wz-AlN	3.51	3.33	3.40(L-M)	3.33	3.73	3.4 <sup>d</sup> [43] 3.55 <sup>d</sup> [44]	8.16	1.91
wz-GaN	2.64	2.47	2.83(L-M)	2.73	2.80	2.66 <sup>b</sup> [41] 2.5 <sup>c</sup> [42] 2.6 <sup>d</sup> [43]	7.39	3.88
wz-InN	1.84	1.91	1.82(A)	1.65	1.63	1.6 <sup>b</sup> [33] 1.83 <sup>e</sup> [34] 1.58 <sup>e</sup> [39]	6.47	5.71

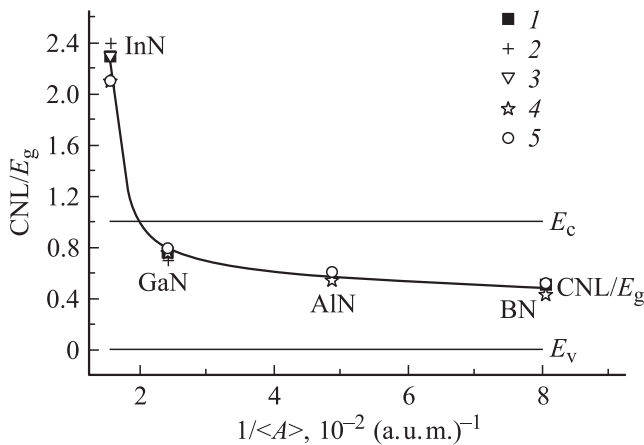
*Примечание.* <sup>b</sup>  $F_{lim}$  — предельное положение уровня Ферми в облученном полупроводнике [33,41]; <sup>c</sup>  $F_{bs}$  — высота барьера Pt/*n*-GaN [42]; <sup>d</sup>  $F_{hp}$  — положение уровня Ферми, оцененное из измерений разрывов зон на межфазной границе: InN/GaN [43], InN/AlN [43], GaN/AlN [44]; <sup>e</sup>  $F_{ss}$  — положение уровня Ферми на поверхности InN [34,39].

модельных и экспериментальных исследований уровня CNL в wz-InN.

Для широкозонных соединений wz-(BN, AlN, GaN) число соответствующих расчетов CNL существенно меньше. Здесь можно отметить данные расчетов в рамках модели  $\langle E_G \rangle^{gsp}$  и в соответствии с выражениями (2) и (3) для AlN (3.68, 3.39, 3.79 эВ) и GaN (2.91, 2.84, 2.92 эВ) соответственно [40], а также оценки других авторов в модели  $\langle E_G \rangle$  для wz-(GaN, AlN) [33]. В целом эти данные близки экспериментальным значениям положения уровня Ферми  $F_{lim}$  в облученном быстрыми нейтронами wz-GaN ( $E_v + 2.66$  эВ [41]) и высоте барьера для Pt/wz-(*n*-GaN)  $F_{bs} \approx E_v + 2.5$  эВ [42], а также положению

уровня Ферми  $E_v + 2.6$  эВ, оцененному из исследований разрыва зон на межфазной границе wz-(GaN/InN) [43], а также значениям  $E_v + 3.4$  эВ [43] и  $E_v + 3.55$  эВ в wz-AlN [44], оцененным из исследований разрыва зон на межфазной границе wz-(InN/AlN) и wz-(GaN/AlN) соответственно. Из результатов настоящих расчетов следует, что уровень CNL расположен вблизи  $E_g/2$  в BN и AlN, в верхней половине запрещенной зоны GaN и в области разрешенных энергий зон проводимости в InN.

На рис. 2 показано изменение энергетического положения уровня CNL, рассчитанное в различных моделях как функция  $1/\langle A \rangle$ , где  $\langle A \rangle$  — средняя атомная масса (a.u.m.) рассмотренных материалов. Поскольку величина  $1/\langle A \rangle \propto E_g$ , данная зависимость также демонстрирует изменение энергетического положения уровня CNL с изменением минимальной ширины запрещенной зоны соединения  $A^{III}N$ . В свою очередь величина  $E_g$  в нитридах зависит главным образом от типа катиона, поскольку спин-орбитальное расщепление валентной зоны в соединениях  $wz-A^{III}N$  незначительно. Поэтому с увеличением атомной массы катиона от B до Ga дно зоны проводимости нитридов „проваливается“ в глубь энергетической щели  $\langle E_G \rangle$ , а в случае InN, содержащего тяжелый катион In, дно зоны проводимости оказывается ниже энергии  $\langle E_G \rangle/2$  (рис. 1, 2). Следует заметить, что аналогичное „правило общего аниона“ проявляется и в ряду соединений  $A^{III}As$ : (AlAs → GaAs → InAs), где уровень CNL близок  $E_g/2$  в AlAs и GaAs, но попадает в область разрешенных энергий зоны проводимости InAs [9]. Из представленных данных следует, что соединения BN и AlN при насыщении решетки собственными дефектами решетки должны оставаться высокоомными. При этом накопление собственных дефектов в решетке InN приво-

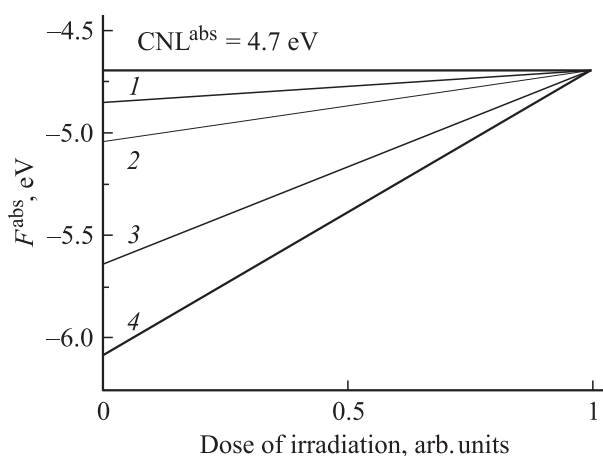


**Рис. 2.** Зависимость отношения  $CNL/E_g$  от  $1/\langle A \rangle$  в wz-(BN, AlN, GaN, InN). Здесь  $\langle A \rangle$  — средняя атомная масса (a.u.m.) соединения. Значения: 1 —  $\langle E_G \rangle^{gsp}/2$ , 2 —  $\langle E_G \rangle^{ssp}/2$ , 3 —  $\langle E_G \rangle^{ind}/2$ , 4 — CNL (2), 5 — CNL (3). Сплошная линия — среднее значение CNL по всем представленным моделям.

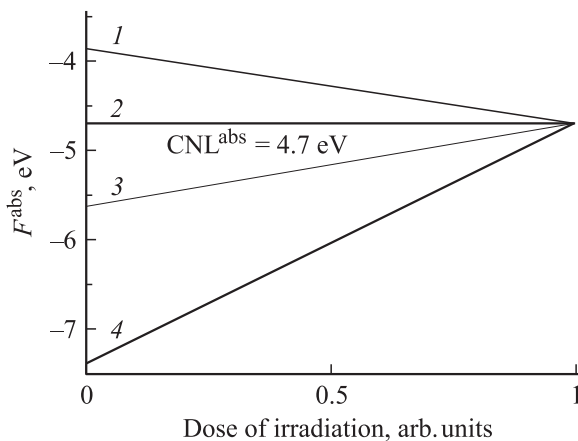
дит к формированию материала  $n^+$ -типа проводимости, а в случае GaN — высокоомного материала  $n$ -типа проводимости [33,41].

Можно отметить, что сам процесс радиационного модифицирования полупроводника, соответствующий смещению уровня Ферми в наиболее глубокое щелевое состояние в энергетическом интервале вблизи минимальной запрещенной зоны кристалла, является процессом самокомпенсации. При этом независимо от типа проводимости облученных полупроводников, при насыщении их дефектами решетки в условиях, когда  $F \approx \text{CNL}$ , они становятся материалами со степенью компенсации, близкой к 1, как это показано для большой группы облученных полупроводников [9]. Достижимая при этом степень компенсации зависит от исходного уровня легирования материала и дозы облучения. Поэтому в случае кристаллов InN для достижения высокой степени компенсации потребуются наибольшие дозы облучения, поскольку плотность свободных электронов в этом материале после облучения составляет более  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Это также означает, что при облучении данного материала формируются состояния дефектов (глубокие резонансы) в зоне проводимости, подобно тому как это имеет место в InAs [9].

На рис. 3 схематически представлено изменение положения уровня Ферми  $F^{\text{abs}}$  относительно уровня CNL в абсолютной шкале энергий в нитридах wz-(BN, AlN, GaN, InN) при жестком облучении. Поскольку в настоящее время данные по значениям первых потенциалов ионизации  $I_{\text{ph}}^{(1)}$  в нитридах ограничены, то в качестве единого уровня  $\text{CNL}^{\text{abs}}$  в wz-(BN, AlN, GaN, InN) принято значение  $\text{CNL}^{\text{abs}} \approx (4.7 \pm 0.2) \text{ эВ}$ , как и



**Рис. 3.** Схематическое изменение энергетического положения электронного химического потенциала  $F^{\text{abs}}$  в вюрцитных кристаллах: 1 — BN, 2 — AlN, 3 — GaN, 4 — InN при жестком облучении относительно его предельного значения  $\langle \text{CNL} \rangle^{\text{abs}} = 4.7 \pm 0.2 \text{ эВ}$  в абсолютной шкале энергий для полупроводников группы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . В качестве исходных материалов выбраны собственные полупроводники с исходным положением уровня Ферми  $F_0 \approx E_g/2$ .



**Рис. 4.** На примере wz-GaN схематически показано изменение энергетического положения химического потенциала  $F^{\text{abs}}$  при жестком облучении в исходных образцах с различным уровнем легирования: 1 —  $F_0 = E_c$ , 2 —  $F_0 = F_{\text{lim}} = 4.7 \text{ эВ}$ , 3 —  $F_0 = E_g/2$ , 4 —  $F_0 = E_v$ .

в других полупроводниках группы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [9]. В качестве расчетного значения CNL для каждого материала выбрано его усредненное значение согласно данным табл. 2. На рис. 3 показаны исходные кристаллы собственного типа проводимости, для которых выполняется условие  $F_0 \approx E_g/2$ . При таком выборе исходного материала уровень  $F_0$  расположен ниже энергии  $\text{CNL}^{\text{abs}}$  в wz-(BN, AlN, GaN, InN), и при их облучении уровень Ферми „поднимается“, что приводит к формированию высокоомных материалов GaN, AlN, BN  $n$ -типа проводимости и низкоомного InN  $n^+$ -типа проводимости. Таким образом, энергия  $\text{CNL}^{\text{abs}}$  является асимптотической точкой, в которую „сходятся“ электронные химические потенциалы нитридов при жестком радиационном воздействии, что еще раз подчеркивает единство в поведении „узкозонных“ и „широкозонных“ полупроводников в условиях высокоэнергетического облучения.

На рис. 4 на примере wz-GaN схематически показано изменение энергетического положения уровня Ферми  $F^{\text{abs}}$  при жестком облучении в исходных образцах различного уровня легирования и типа проводимости. Устойчивость материала к воздействию высокоэнергетического облучения зависит от взаимного расположения уровней  $F_0$  и CNL и пропорциональна  $1/|F_0 - \text{CNL}|$ , здесь  $F_0$  — исходное положение уровня Ферми кристалла, определяемое уровнем легирования материала химической примесью. В соответствии с результатами расчетов положения CNL в нитридах наибольшую устойчивость к жесткой радиации должны иметь высокоомные образцы BN, AlN и GaN, а также образцы  $n^+$ -InN с вырожденным электронным газом, что определяет выбор исходного материала при разработке приборов с повышенной устойчивостью к воздействию жесткого облучения.

## 5. Заключение

Таким образом, уровень CNL выступает как мера оценки электронных свойств облученных высокоэнергетическими частицами нитридов  $A^{III}N$ , электронных свойств поверхности, а также при оценке значений высоты барьера  $F_{bs}$  и разрыва зон в гетеропарах. При этом в облученном полупроводнике уровень CNL усредненно описывает энергетический спектр всего ансамбля радиационных дефектов кристалла [44].

Результаты представленных расчетов можно также использовать при оценке значений первых потенциалов ионизации  $I_{ph}^{(1)}$  и величины электронного сродства  $EA$  в нитридах, если принять для этих соединений условие  $\langle CNL \rangle^{abs} \approx 4.7 \pm 0.2$  эВ [9]. Эти оценки  $I_{ph}^{(1)}$  и  $EA$ , полученные путем усреднения всех значений CNL для каждого соединения, представленные в табл. 2, близки к имеющимся литературным значениям в некоторых нитридах [45].

Работа выполнена при поддержке проекта МНТЦ № 3870 „Детекторы нейтронов на основе полупроводниковых нитридов III группы“.

## Список литературы

- [1] S.G. Louie, J.E. Chelikowsky, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **13**(6), 2461 (1976).
- [2] F. Flores, C. Tejedor. J. Phys. C, **12**, 731 (1979).
- [3] W. Walukiewicz. J. Vac. Sci. Technol. B, **5**(4), 1062 (1987).
- [4] J.J. Rehr, W. Kohn. Phys. Rev. B, **20**, 1981 (1974).
- [5] J. Tersoff. Phys. Rev. Lett., **53**, 465 (1984).
- [6] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B, **212**, 429 (1995).
- [7] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. Physica B, **348**, 213 (2004).
- [8] E.T. Goodwin. Proc. Cambridge Phil. Soc., **35**, 205 (1935).
- [9] В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, Л.С. Смирнов. ФТП, **41**(9), 1031 (2007).
- [10] В.Е. Степанов. В сб.: *Новые материалы электронной техники*, под ред. Ф.А. Кузнецова (Новосибирск, Наука СО АН СССР, 1990) с. 26.
- [11] J. Tersoff, W.A. Harrison. J. Vac. Sci. Technol. B, **5**(4), 1221 (1987).
- [12] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. ФТП, **37**(5), 557 (2003).
- [13] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. Материаловедение, **3**(72), 17 (2003).
- [14] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B, **41**(2), 1227 (1990).
- [15] I. Vurgaftman, J.R. Meyer. J. Appl. Phys., **94**(6), 3675 (2003).
- [16] *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC and SiGe*, eds M.E. Levinson, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur (John Wiley & Sons, Inc. New York (2001)) p. 67.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**(18), 3865 (1996).
- [18] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B, **13**(12), 5188 (1976).
- [19] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi. <http://www.pwscf.org/>.

- [20] Z.H. Levine, D.C. Allan. Phys. Rev. Lett., **66**(1), 41 (1991).
- [21] V. Fiorentini, A. Baldereschi. Phys. Rev. B, **51**(23), 17 196 (1995).
- [22] L. Hedin. Int. J. Quant. Chem., **56**(5), 445 (1995).
- [23] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **51**(12), 24 (2008).
- [24] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva et al. J. Appl. Phys., **89**(6), 3331 (2001).
- [25] J. Schörmann, D.J. As, K. Lischka et al. Appl. Phys. Lett., **89**, 26903 (2006).
- [26] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, S.G. Louie. Phys. Rev. B, **48**(16), 11 810 (1993).
- [27] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, G. Ghione, K.F. Brennan. J. Appl. Phys., **88**(11), 6467 (2000).
- [28] D. Fritsch, H. Schmidt, M. Grundmann. Phys. Rev. B, **67**(23), 235 205 (2003).
- [29] Т.В. Горкавенко, С.М. Зубкова, Л.Н. Русина. ФТП, **41**(6), 661 (2007).
- [30] J. Furthmüller, P.H. Hahn, F. Fuchs, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **72**, 205 106 (2005).
- [31] G. Cappellini, G. Satta, K. Tenelsen, F. Bechstedt. Phys. Status Solidi B, **217**(2), 861 (2000).
- [32] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan. Phys. Status Solidi B, **229**, R1 (2002).
- [33] W. Walukiewicz, S.X. Li, J. Wu et al. J. Cryst. Growth, **269**, 119 (2004).
- [34] P.D.C. King, T.D. Veal, P.H. Jefferson et al. Phys. Rev. B, **77**, 045 316 (2008).
- [35] W. Monch. J. Appl. Phys., **80**(9), 5076 (1996).
- [36] J. Robertson, B. Falabretti. J. Appl. Phys., **100**(1), 014 111 (2006).
- [37] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer. Nature, **423**, 626 (2006).
- [38] S.-H. Wei, A. Zunger. Appl. Phys. Lett., **72**, 2011 (1998).
- [39] I. Mahboob, T.D. Veal, L.F.J. Piper et al. Phys. Rev. B **69**, 201 307R (2004).
- [40] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **49**(8), 75 (2006).
- [41] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov et al. J. Vac. Sci. Technol. B, **25**(2), 436 (2007).
- [42] P.H. Witte, A. Andre, M. Lisker et al. MRS Internet J. Nitride Semicond., Res. 5S1, Art. W11.82 (2000).
- [43] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett et al. Appl. Phys. Lett., **68**, 2541 (1996).
- [44] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **50**(5), 17(2006).
- [45] S.X. Li, K.M. Yu, R.E. Jones et al. Phys. Rev. B, **71**, 161 201 (R) (2005).

Редактор Т.А. Полянская



## Local charge neutrality level and Fermi-level pinning in irradiated nitrides wz-A<sup>III</sup>N (BN, AlN, GaN, InN)

V.N. Brudnyi\*, A.V. Kosobutsky<sup>+</sup>, N.G. Kolin<sup>×</sup>

\* Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

<sup>+</sup> Kemerovo State University,  
650043 Kemerovo, Russia

<sup>×</sup> Karpov Institute of Physical Chemistry,  
249033 Obninsk, Russia

**Abstract** On the basis of the density functional theory (DFT-GGA) and the special points method the electronic spectra and the energy position of local charge neutrality level CNL in the wurzite compounds BN, AlN, GaN and InN with the various heuristic models using are calculated. It is shown, that with the growth of the cation atomic weight in wz-A<sup>III</sup>N compounds the displacement of level CNL from position near the middle of the forbidden gap in BN and AlN into the upper half of forbidden gap in GaN and into the energy range of the conduction band in InN takes place, that determines the semiinsulating properties of BN and AlN, *n*-type of conductivity in GaN and *n*<sup>+</sup>-type conductivity in InN at saturation of nitrides wz-A<sup>III</sup>N with intrinsic lattice defects upon high energy irradiation.