

РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА SiC–AlN МЕТОДОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА

© А.П.Дмитриев, Н.В.Евлазов, А.С.Фурман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 14 марта 1995 г. Принята к печати 21 марта 1995 г.)

Расчитана зонная структура твердого раствора SiC–AlN с кристаллической структурой вюрцита. Расчет основан на методе псевдопотенциала с использованием приближения виртуального кристалла. При этом приближение виртуального кристалла было модифицировано с целью учета антиструктурных дефектов кристаллической решетки. Вычислен энергетический спектр в главных симметричных направлениях обратной решетки и найдена зависимость энергии от состава в основных симметричных точках. Показано, что учет антиструктурных дефектов приводит к заметному сужению запрещенной зоны и уменьшению области концентраций раствора с прямой зонной структурой. Результаты расчета хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Широкозонные твердые растворы на основе SiC являются перспективными материалами для твердотельной электроники. Среди них наиболее изученной системой является твердый раствор SiC–AlN. Он был выращен с плавным изменением постоянной решетки и ширины запрещенной зоны (от 3.35 до 6.2 эВ) во всем диапазоне концентраций [1–5]. Было также показано, что этот твердый раствор в отличие от чистого AlN может обладать как *n*-, так и *p*-типом проводимости [6,7]. Эти обстоятельства, а также недавние достижения в технологии синтеза SiC–AlN [8], делают возможным в ближайшем будущем создание фиолетовых и ультрафиолетовых светодиодов и лазеров на основе этого твердого раствора.

Свойства SiC–AlN были исследованы в ряде работ [1–9]. Было обнаружено, что SiC_{1–x}–AlN_x образует преимущественно вюрцитную структуру почти во всем интервале концентраций [9]. Постоянные решетки *a* и *c* изменяются с концентрацией *x* по линейному закону от *a* = 3.076 Å, *c* = 5.048 Å при *x* = 0 до *a* = 3.114 Å, *c* = 4.986 Å при *x* = 1 [1,3]. Данные о зонной структуре SiC–AlN были получены в результате изучения спектров пропускания вблизи фундаментального края поглощения, а также спектров катодolumинесценции [4,5]. Были определены ширины прямой и непрямо́й запрещенной зоны при различных значениях *x*. Оказалось, что зависимости обеих величин от концентрации

имеют значительный прогиб. Переход от не прямой зонной структуры, характерной для SiC к прямой, характерной для AlN, наблюдался при $x \sim 0.7$. Согласно интерпретации, предложенной в работе [5], не прямой электронный переход соответствует точке K в зоне Бриллюэна.

Хотя электронные свойства твердого раствора SiC-AlN весьма важны для приложений, расчет зонной структуры этого материала до сих пор не был выполнен. В настоящей работе рассчитана зонная структура твердого раствора SiC-AlN с кристаллической структурой вюрцита. Расчет основан на методе псевдопотенциала с использованием приближения виртуального кристалла. Это приближение обычно дает хорошие результаты как для изовалентных, так и для неизовалентных твердых растворов (см., например, [10,11]). Описание метода псевдопотенциала применительно к кристаллам со структурой вюрцита можно найти в работах [12-14].

Стандартное приближение виртуального кристалла предполагает, что твердый раствор имеет совершенную стехиометрическую структуру. Мы выполнили расчет зонной структуры на основе стандартного приближения, а также модифицировали приближение виртуального кристалла с целью учета структурных дефектов решетки. Их роль исследована на примере антиструктурных дефектов, когда атом занимает чужое место в решетке. Такие дефекты должны присутствовать в SiC-AlN в значительном количестве, так как этот твердый раствор, являясь метастабильным, всегда выращивается в условиях, далеких от термодинамического равновесия.

Обнаружено, что результаты расчетов на основе стандартного приближения не согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В частности, рассчитанная ширина зоны при $x = 0.5$ оказалась на 1.5эВ больше экспериментального значения [4,5]. Вместе с тем расчеты на основе модифицированной модели очень хорошо согласуются с экспериментом, если предположить, что в твердом растворе имеется около 10% антиструктурных дефектов. Наши расчеты показывают, что твердые растворы с более совершенной структурой могут быть более широкозонными и иметь прямую зонную структуру в более широком интервале концентраций вплоть до $x \approx 0.4$.

1. Модифицированное приближение виртуального кристалла

В стандартном приближении виртуального кристалла кристаллический потенциал и параметры решетки псевдобинарного стехиометрического твердого раствора $\text{SiC}_{1-x}\text{-AlN}_x$ определяются линейной суперпозицией соответствующих параметров соединений SiC и AlN, входящих в уравнения с весом, равным их концентрациям в растворе:

$$V_{ss} = V_{\text{SiC}}(1-x) + V_{\text{AlN}}x, \quad (1)$$

$$a_{ss} = a_{\text{SiC}}(1-x) + a_{\text{AlN}}x,$$

$$c_{ss} = c_{\text{SiC}}(1-x) + c_{\text{AlN}}x. \quad (2)$$

Здесь V_{ss} , V_{SiC} и V_{AlN} — псевдопотенциалы твердого раствора, SiC и AlN соответственно, а a_{ss} , a_{SiC} , a_{AlN} , c_{ss} , c_{SiC} и c_{AlN} — постоянные решеток соответствующих материалов. Как уже отмечалось выше, уравнения (2) хорошо согласуются с экспериментом. Уравнение (1) справедливо, когда в решетке атомы алюминия занимают только позиции

кремния, а атомы азота — только позиции углерода. Такая конфигурация термодинамически наиболее устойчива [15]. Однако в ситуации, когда синтез твердого раствора происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия, могут возникать другие конфигурации. При этом приближение виртуального кристалла нуждается в модификации.

Обобщим приближение виртуального кристалла на случай, когда имеются антиструктурные дефекты решетки. Тогда формфакторы атомов твердого раствора должны зависеть от вероятности для каждого типа атомов занять ту или иную позицию.

Симметричный V^s и антисимметричный V^a формфакторы бинарного соединения имеют вид

$$V^s = \frac{V_1 + V_2}{2}, \quad V^a = \frac{V_1 - V_2}{2}, \quad (3)$$

где V_1 и V_2 — формфакторы образующих его компонент. Псевдопотенциал определяется выражением

$$V = S^s V^s + i S^a V^a. \quad (4)$$

Здесь S^s и S^a — симметричный и антисимметричный структурные факторы (см. [12-14]). В твердом растворе формфакторы V_1 и V_2 должны определяться суперпозицией атомных формфакторов V_{Si} , V_C , V_{Al} и V_N , умноженных на их концентрации и на вероятности для атомов занять позиции 1 или 2 в решетке. Тогда антисимметричный формфактор твердого раствора должен определяться выражением

$$2V_{ss}^a = (1-x)W_{Si}V_{Si} + (1-x)(1-W_C)V_C + xW_{Al}V_{Al} + x(1-W_N)V_N - \\ - (1-x)(1-W_{Si})V_{Si} - (1-x)W_C V_C - x(1-W_{Al})V_{Al} - xW_N V_N. \quad (5)$$

Здесь W_{Si} , W_C , W_{Al} , W_N — вероятности для атомов Si, C, Al и N занять нормальные позиции, а $(1-W_{Si})$, $(1-W_C)$, $(1-W_{Al})$, $(1-W_N)$ — вероятности соответствующих антиструктурных дефектов. При этом очевидно, что $W_{Si} + W_{Al} = W_C + W_N$. Нетрудно видеть, что симметричный формфактор не изменяется при наличии антиструктурных дефектов.

Вероятности, входящие в формулу (5), неизвестны и зависят от условий выращивания твердого раствора. Представляется вероятным, что количество антиструктурных дефектов увеличивается с ростом степени беспорядка в твердом растворе, который максимален при $x \approx 0.5$. Исходя из этих соображений мы предполагаем следующую простейшую зависимость вероятности антиструктурных дефектов от состава:

$$1 - W_{Si} = 1 - W_C = 1 - W_{Al} = 1 - W_N = 4\alpha x(1-x). \quad (6)$$

Здесь α — коэффициент, равный вероятности антиструктурных дефектов при $x = 0.5$. Тогда антиструктурный формфактор твердого раствора $SiC_{1-x}AlN_x$ определяется выражением

$$V_{ss}^a = [1 - 8\alpha x(1-x)] [(1-x)V_{SiC}^a + xV_{AlN}^a], \quad (7)$$

где V_{SiC}^a и V_{AlN}^a находятся с помощью формулы (3).

2. Атомные формфакторы

Псевдопотенциалы кремния и углерода хорошо известны. Они использовались для вычисления зонной структуры кремния, алмаза, графита, а также различных политипов карбида кремния, включая гексагональный 2H-SiC. Мы используем для SiC формфакторы, приведенные в работе [13] (см. табл. 1).

Таблица 1. Векторы обратной решетки G для вюрцитита, количество эквивалентных векторов N , структурные факторы и формфакторы (в Ry) для SiC и AlN.

G	G^2	N	$ S^s $	$ S^a $	SiC		AlN	
					V^s	V^a	V^a	V^a
000	0	1	1	0				
001	3/4	2	0	0				
100	8/3	6	0.5	0	-0.34		-0.36	
002	3	2	0.71	0.71	-0.31	0.14	-0.34	0.28
101	41/12	12	0.33	0.80	-0.27	0.17	-0.27	0.28
102	17/3	12	0.35	0.35	-0.09	0.19	-0.08	0.22
003	27/4	2	0	0				
210	8	6	1	0	0.01		0.03	
211	35/4	12	0	0				
103	113/12	12	0.80	0.33	0.04	0.02	0.06	0.05
200	32/3	6	0.5	0	0.07		0.07	
212	11	12	0.71	0.71	0.07	-0.06	0.08	-0.01
201	137/12	12	0.33	0.80	0.08	-0.05	0.08	-0.01
004	12	2	0	1		-0.09		-0.04
202	41/3	12	0.35	0.35	0.09	-0.11	0.09	-0.06
104	44/3	12	0	0.5		-0.09		-0.07
213	59/4	12	0	0				

Формфакторы для AlN были найдены в [14] при расчете его зонной структуры методом псевдопотенциала. Однако ширина зоны $E_g = 5.3$ эВ, полученная в этой работе, согласно современным данным на 1 эВ меньше экспериментального значения. В нашем расчете мы использовали формфакторы из работы [14] в качестве первого приближения, а затем откорректировали их, добившись согласия с экспериментальными данными [16]. Полученные формфакторы приведены в табл. 1.

3. Результаты вычислений

Мы рассчитали с помощью компьютера зонную структуру $\text{SiC}_{1-x}\text{-AlN}_x$ в основных симметричных направлениях обратной решетки. Зона Бриллюэна для вюрцитной структуры представлена на рис. 1. Прежде чем рассчитывать зонную структуру твердого раствора, мы убедились, что наша компьютерная программа, основанная на методе псевдопотенциала, дает хорошие результаты для предельных случаев $x = 0$ (SiC) и $x = 1$ (AlN). Расчет показал, что наш численный метод имеет хорошую сходимость при использовании 185–245 плоских волн.

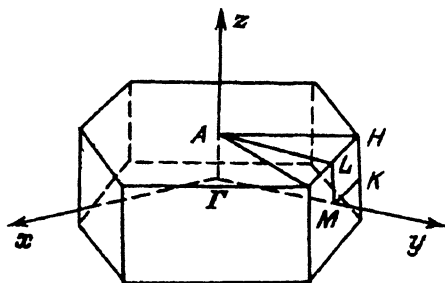


Рис. 1. Зона Бриллюэна для структуры вюрцита. А, М, К, L, H, Γ — главные симметричные точки обратной решетки.

Результаты расчета для SiC (рис. 2) хорошо согласуются с экспериментом и практически совпадают с расчетами работы [13]. Нижний минимум зоны проводимости находится в точке К. Ширина зоны равна $E_g = E_{K2c} - E_{\Gamma 1V} = 3.35$ эВ. Минимумы в точках L и M близки друг к другу: $E_{M1c} - E_{\Gamma 1V} = 3.7$ эВ, $E_{L1c} - E_{\Gamma 1V} = 3.8$ эВ. Ширина прямой зоны $E_{\Gamma 1c} - E_{\Gamma 1V} = 4.4$ эВ значительно больше E_g .

Результаты нашего расчета для AlN (рис. 3 и табл. 2) значительно лучше согласуются с экспериментом, чем более ранние расчеты [14].

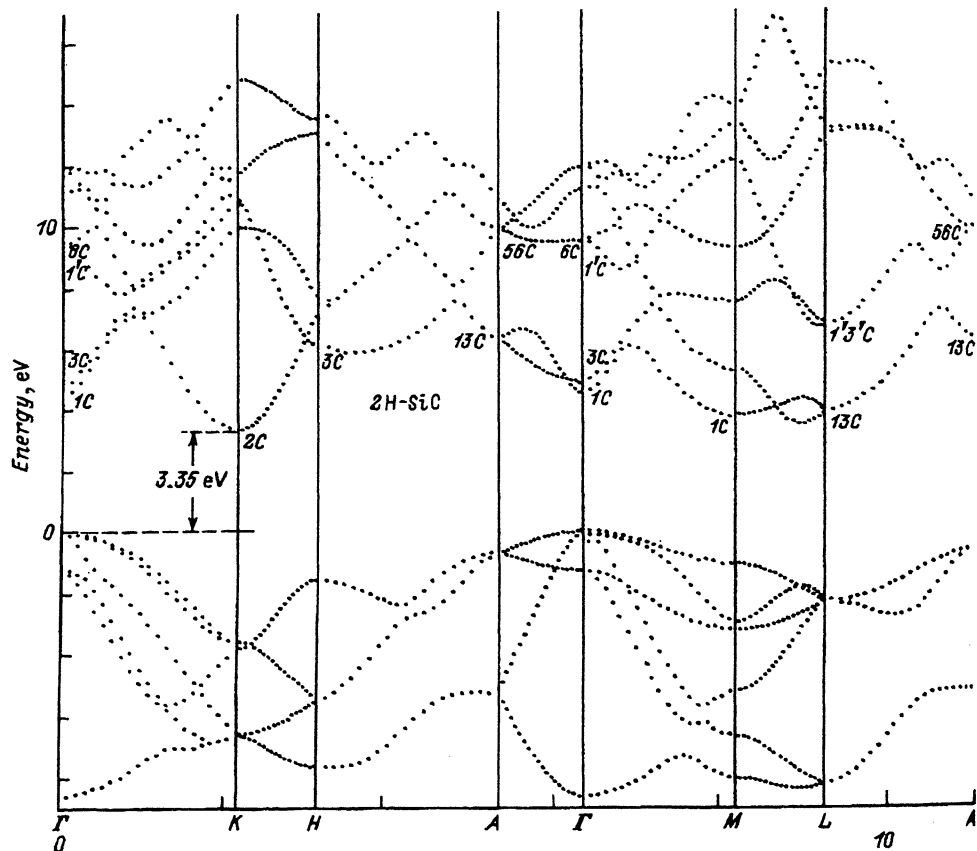


Рис. 2. Зонная структура 2H-SiC. Указаны неприводимые представления симметричных точек.

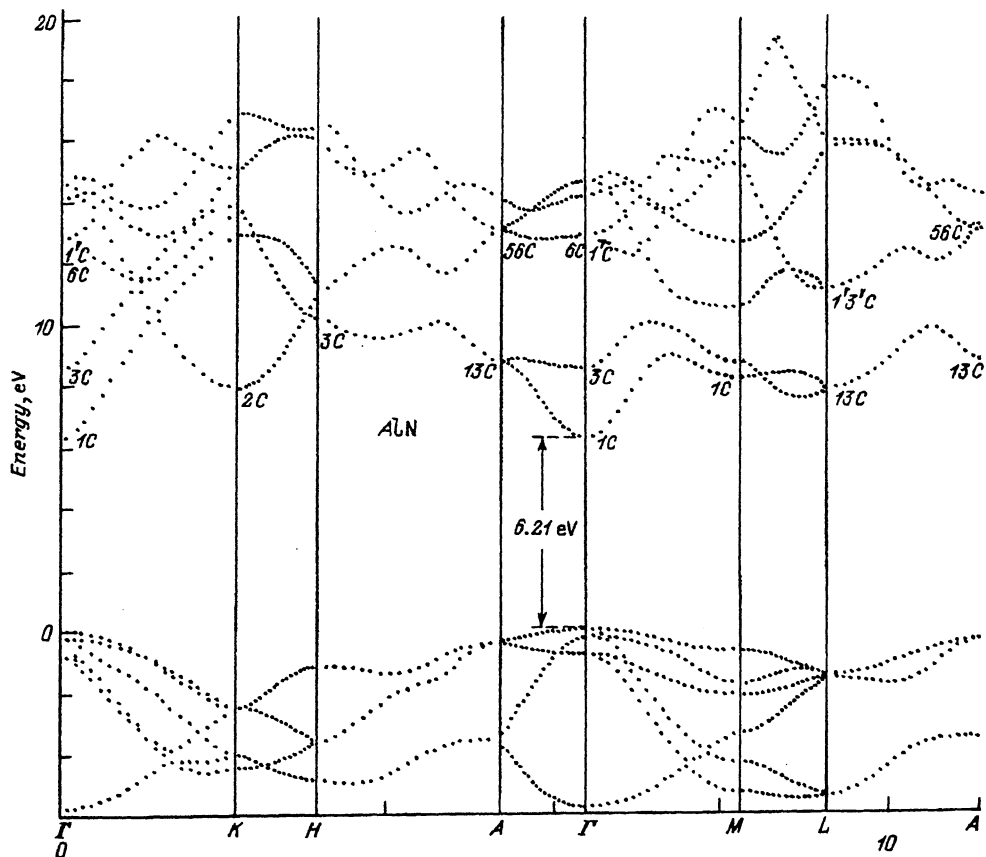


Рис. 3. Зонная структура AlN.

Таблица 2. Значения энергии в симметричных точках для AlN (эВ)

Точки	Теория	Эксперимент
Γ_1C	6.21	6.20
Γ_3C	8.51	8.92
$\Gamma_6C, \Gamma_1'C$	12.86	13.00
K_2C	7.90	—
H_3C	10.14	9.96
A_{13C}	8.72	9.06
A_{56C}	13.09	13.36
M_1C	8.21	—
L_{13C}	7.82	7.82
$L_{1'3'C}$	11.12	11.93

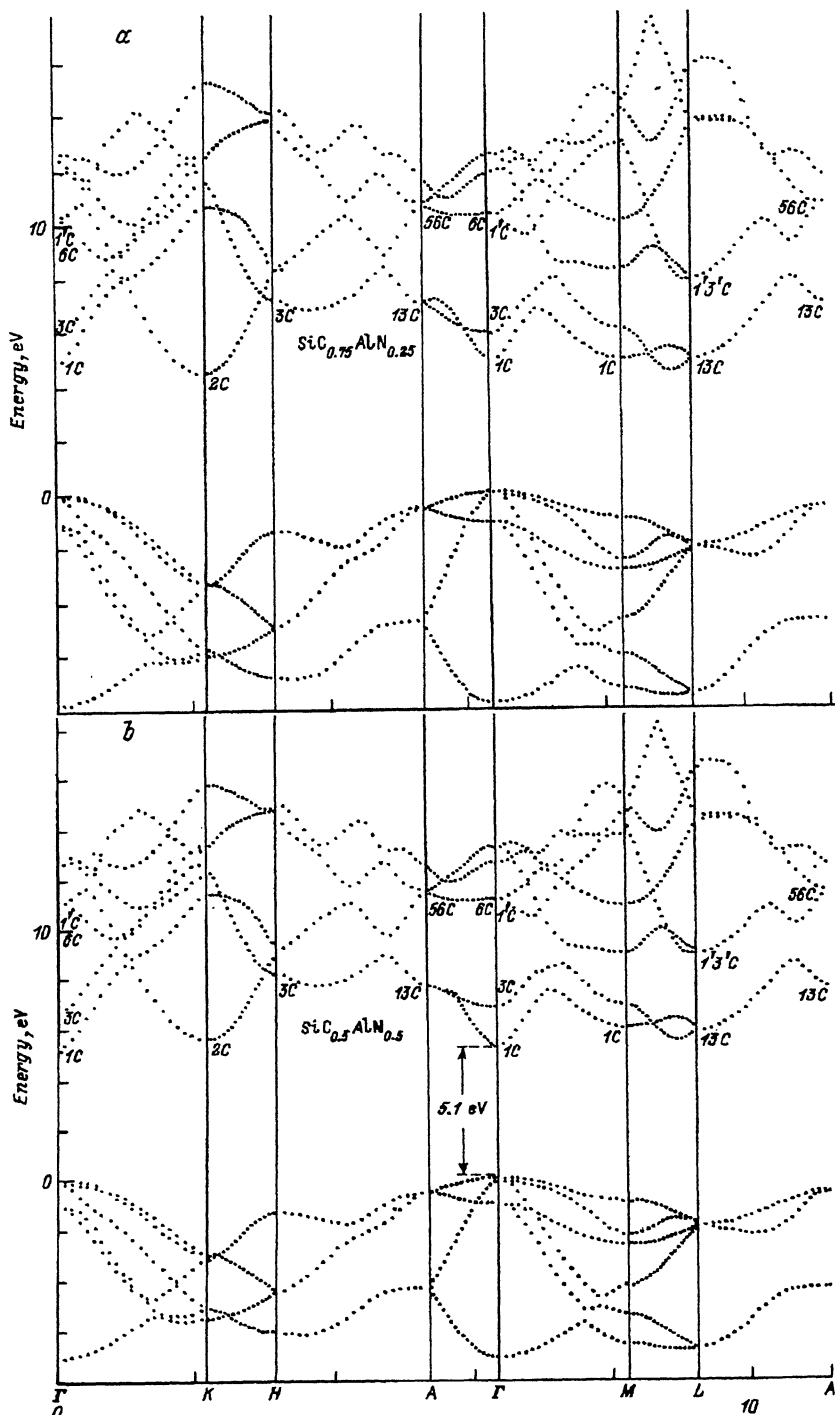


Рис. 4. Зонная структура твердого раствора SiC-AlN без учета дефектов решетки: а — $x = 0.25$, б — $x = 0.5$, с — $x = 0.75$, д — зависимость энергии в главных симметричных точках от состава, черными и белыми квадратами показаны результаты экспериментов из работ [4] и [5] соответственно.

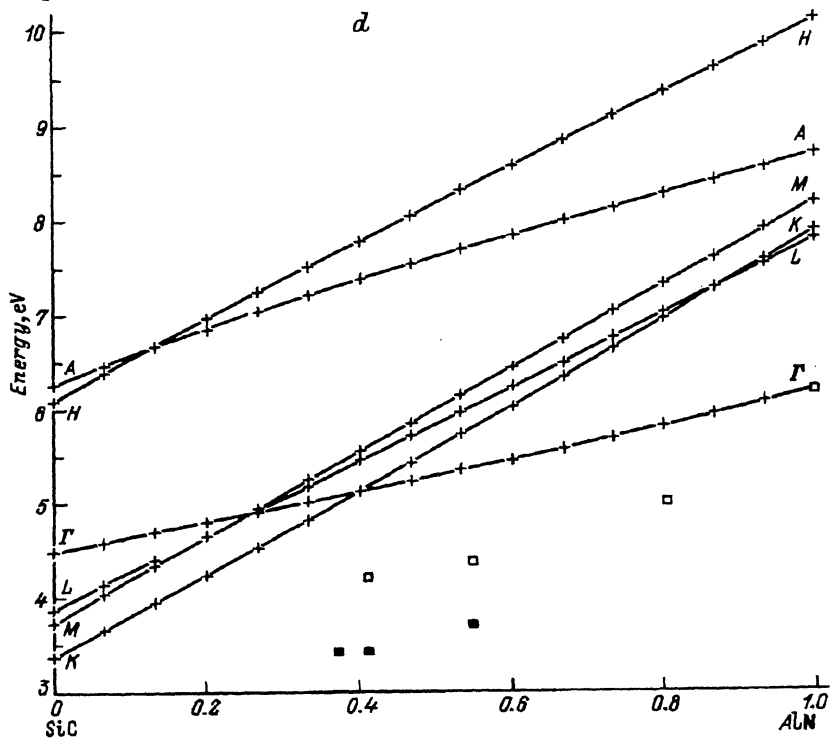
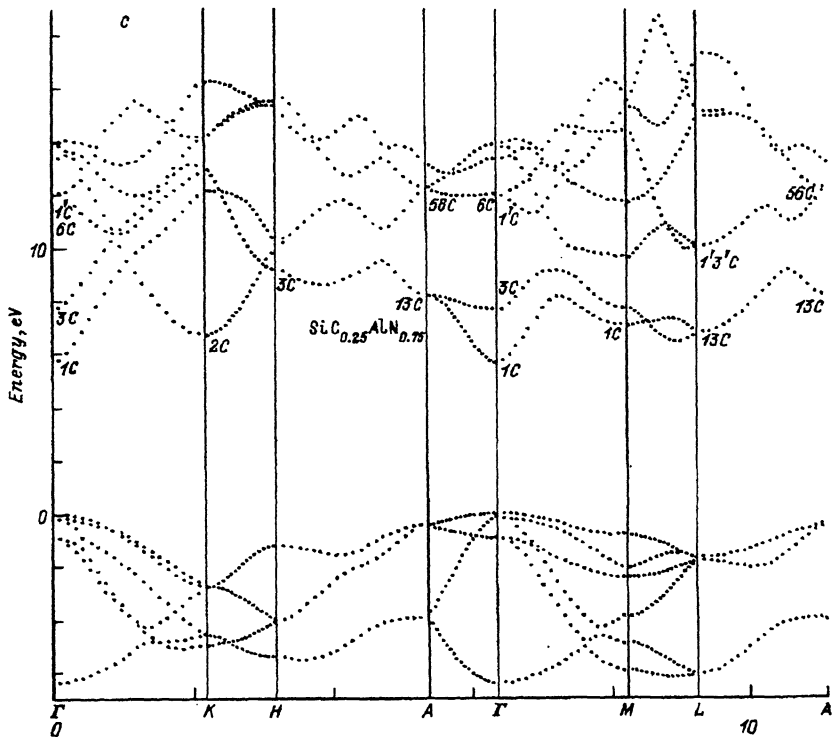


Рис. 4 (продолжение).

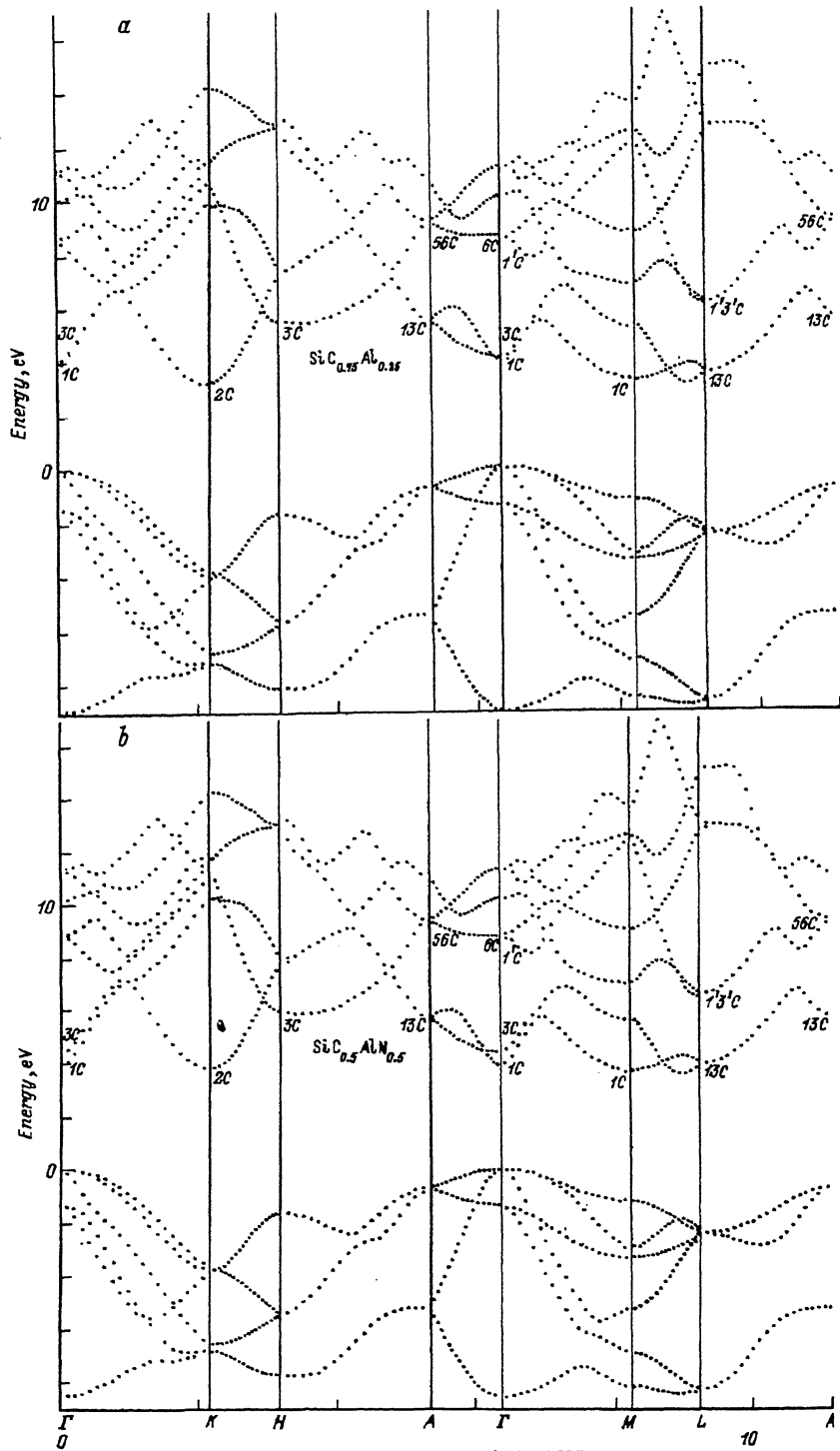


Рис. 5. Зонная структура твердого раствора SiC-AlN с учетом антиструктурных дефектов. *a* — $x = 0.25$, *b* — $x = 0.5$, *c* — $x = 0.75$, *d* — зависимость энергии в главных симметричных точках от состава, черными и белыми квадратами показаны результаты экспериментов из работ [4] и [5] соответственно.

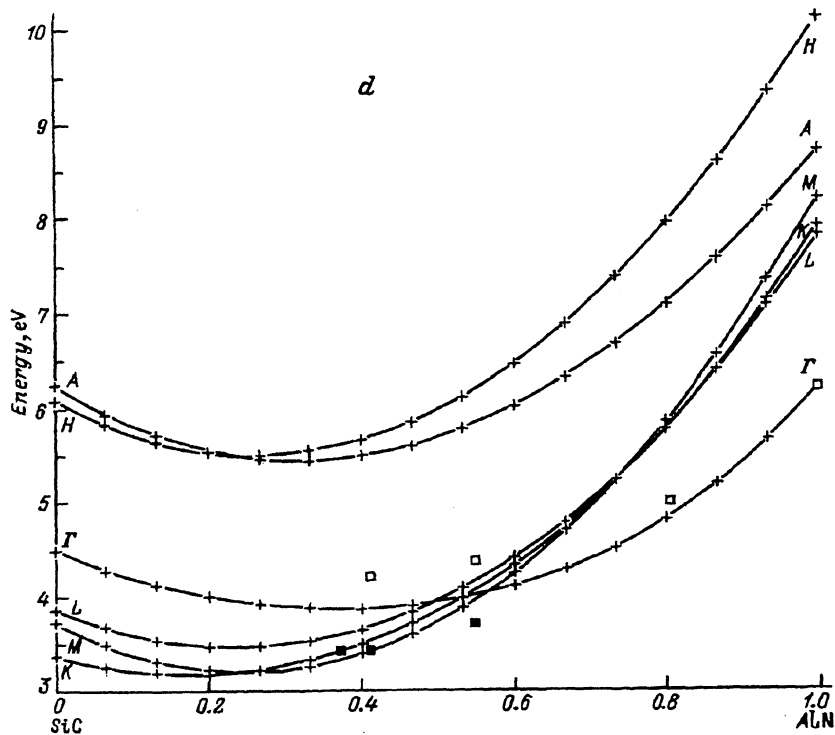
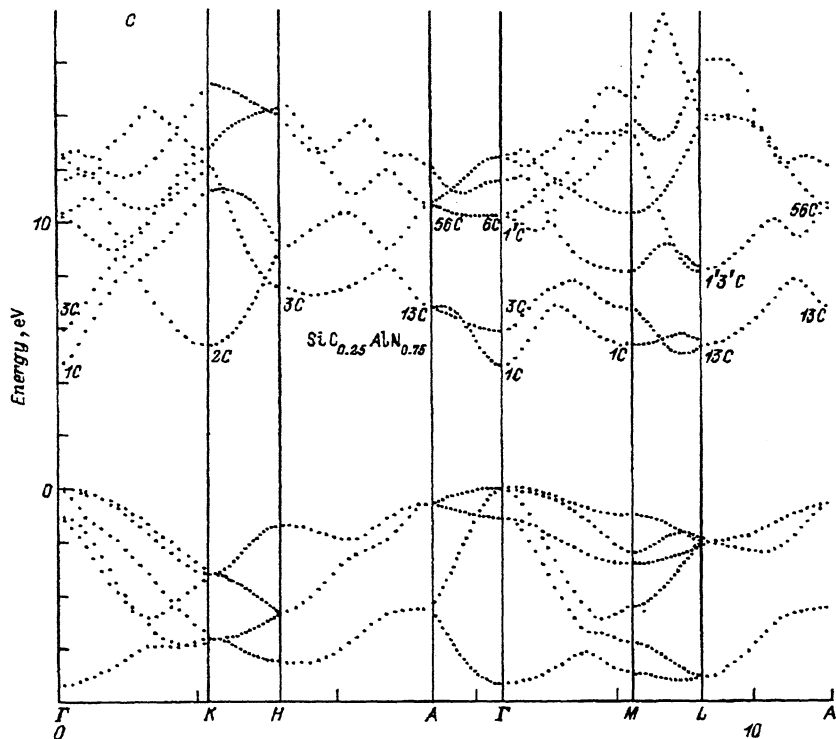


Рис. 5 (продолжение).

Мы откорректировали формфакторы для Al и N, добившись совпадения ширины прямой ($E_{\Gamma_{1C}} - E_{\Gamma_{1V}}$) и не прямой ($E_{L_{13C}} - E_{\Gamma_{1V}}$) зон с их экспериментальными значениями [16], равными 6.2 и 7.82 эВ. Как видно из табл. 2, Рассчитанные значения энергии в других симметричных точках очень хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Отметим, что энергетические минимумы в точках L и K очень близки друг к другу.

Результаты расчета для твердого раствора $\text{SiC}_{1-x}\text{-AlN}_x$ без учета антиструктурных дефектов (с помощью формулы (1)) представлены на рис. 4, $a-d$.

Зависимости энергии в симметричных точках от состава оказались, как видно из рис. 4, d , очень близки к линейным. Переход от прямой к не прямой зонной структуре происходит при $x = 0.4$. Видно, что ширина зоны оказалась больше, а область состава с прямой структурой шире, чем это наблюдалось в экспериментах [4-5].

Результаты расчета для $\text{SiC}_{1-x}\text{-AlN}_x$ с учетом антиструктурных дефектов (с помощью формулы (7)) представлены на рис. 5, $a-d$. Расчет выполнен для случая, когда вероятность антиструктурных дефектов $\alpha = 1/8$ при $x = 0.5$. Его результаты, как видно из рис. 5, d , хорошо согласуются с экспериментом. Переход от прямой к не прямой зонной структуре происходит при $x = 0.6$. Значения энергии в точках K , L и M близки друг к другу в широком диапазоне концентраций. Нижний минимум в зоне проводимости находится в точке K при $x < 0.3$ и в точке M при $0.3 < x < 0.1$.

Сравнение результатов, представленных на рис. 4, $a-d$ и 5, $a-d$, показывает, что наличие дефектов решетки приводит к существенному сужению запрещенной зоны и области концентраций с прямой зонной структурой. Поэтому образцы в более совершенной структурой, выращенные в условиях, не слишком далеких от термодинамического равновесия, должны иметь более благоприятные свойства для создания фиолетовых и ультрафиолетовых источников света.

Работа выполнена при частичной поддержке Cree Research Inc. и Министерства обороны США.

Список литературы

- [1] I.B. Cutler, P.D. Vilber, W. Rafaniello, H.K. Park, D.P. Thomson, K.H. Jack. Nature, **275**, 434 (1978).
- [2] R. Ruh, A. Zangvil. J. Amer. Ceram. Soc., **65**, 260 (1982).
- [3] W. Rafeaniello, M.R. Plichta, A.V. Virkar. J. Amer. Ceram. Soc., **66**, 272 (1983).
- [4] С.А. Нурмагомедов, А.Н. Пихтин, В.Н. Разбегаев, Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. Письма ЖТФ, **12**, 1043 (1986).
- [5] С.А. Нурмагомедов, А.Н. Пихтин, В.Н. Разбегаев, Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. ФТП, **23**, 162 (1989).
- [6] С.А. Нурмагомедов, Г.К. Сафаралиев. Тр. 4 Всес. конф. по росту кристаллов (Ереван, 1985) т. 3, с. 116.
- [7] Г.К. Сафаралиев. В кн.: Широкозонные полупроводники (Махачкала, 1989) с. 34.
- [8] В.А. Дмитриев, П.А. Иванов, И.В. Коркин, Я.В. Морозенко, Т.А. Сидорова, А.М. Стрельчук, В.Е. Челноков. Письма ЖТФ, **11**, 98 (1985).
- [9] A. Zangvil, R. Ruh. J. Amer. Ceram. Soc., **71**, 884 (1988).
- [10] H. Holloway, L.C. Davis. Phys. Rev. Lett., **53**, 830 (1984).
- [11] K.E. Newman, J.D. Dow. Phys. Rev. B, **27**, 7495 (1983).

- [12] M.L. Cohen, J.R. Chelikovsky. *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, (Springer Ser. Sol. St. Sci., 1989) p. 75.
- [13] H.G. Junginger, W. Haeringer. *Phys. St. Sol.*, **37**, 709 (1970).
- [14] S. Bloom. *J. Phys. Chem Sol.*, **32**, 2027 (1971).
- [15] W.P.L. Lambrecht, B. Segall. *Phys. Rev. B*, **43**, 7070 (1991).
- [16] P.B. Perry, R.F. Rutz. *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 319 (1978).

Редактор Т.А. Полянская

Pseudopotential calculation of band structure of SiC–AlN solid solution

A.P. Dmitriev, N.V. Evlakhov, A.S. Fuman

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

The electronic band structure for SiC–AlN solid solution with a wurtzite crystal structure has been calculated by the pseudopotential method with use of the virtual-crystal approximation. We have modified the virtual-crystal approximation in order to take into account antisite defects of the lattice. The dependencies of the electron energy on the wave number in the main directions in k -space were found. The dependencies of the direct and indirect gaps and the composition were calculated. We have shown that the presence of lattice defects leads to significant narrowing of both the band gap and the composition range where the solid solution has direct band structure. The results are in good agreement with experimental data available.
