

# Рентгеновские спектры и электронная энергетическая структура азота в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

© В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров

Донской государственной технической университет,  
344010 Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: viily@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2006 г.  
В окончательной редакции 31 октября 2006 г.)

Методом локального когерентного потенциала с использованием кластерной версии МТ-приближения в рамках теории многократного рассеяния рассчитана электронная энергетическая структура валентной полосы и области XANES азота в сплавах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и кристаллах GaN и AlN. Рассчитанные плотности электронных состояний сопоставлены с  $K$ -спектрами эмиссии и поглощения азота. Проведено сравнение электронной энергетической структуры вершины валентной полосы и области XANES в сплавах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и бинарных кристаллах GaN и AlN, дана интерпретация их особенностей. Приведены аналогии эволюции электронной структуры валентной полосы и области XANES данных сплавов и сплавов  $\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{V}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , обсуждаются их общие тенденции при изменении структуры и свойств.

PACS: 78.70.Dm, 78.70.Em, 71.20.Nr

Использование сплавов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  в электронных устройствах стало возможным благодаря успехам технологий выращивания качественных эпитаксиальных пленок нитридов (Al, GaN, InN и др.), представляющих важный класс технологических материалов [1–5]. Как известно, ширина запрещенной зоны в бинарных кристаллах GaN и AlN составляет 3.4 и 6.2 eV соответственно, что открывает возможность использования сплавов данных кристаллов при создании оптических устройств для всего видимого диапазона электромагнитного спектра, включая область ультрафиолета. В выращенных сплавах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  наблюдается зависимость ширины запрещенной полосы  $E_g$  от концентрации алюминия [6]. Однако несмотря на близость тетраэдрических радиусов атомов Al и Ga, обеспечивающих минимальное рассогласование (от 2.5 до 3.5%) кристаллических решеток GaN и AlN среди широкозонных полупроводников, в тонких слоях сплавов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , растущих вдоль гексагональной оси (0001), существуют области сильных электростатических полей, которые приводят к некоторому прогибу зон [1].

Наряду с прогрессом в использовании данных сплавов для изготовления различных устройств оптоэлектроники продолжается интенсивное обсуждение особенностей электронной и кристаллической структуры и ее роли в формировании оптических свойств квантовых ям, например, на основе GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [7,8]. Однако имеется значительный недостаток как в экспериментальных, так и в теоретических данных об электронной структуре, электронных и оптических свойствах поверхностей сплавов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Тем не менее в общей массе публикаций по данной проблематике преобладают экспериментальные исследования электронной структуры бинарных кристаллов GaN и AlN с использованием фотоэмиссионной спектроскопии, XANES и XAF-спектроскопии [1,4–8]. Одна из проблем фотоэлектронной спектроскопии заключается в суще-

ствовании дисперсии измерений зонной структуры, что в результате приводит к невозможности измерить в полном объеме парциальную плотность электронных состояний [9], особенно в тонких слоях. Поэтому на наш взгляд необходимо сочетание экспериментальных и *ab initio* методов исследования электронной энергетической структуры сплавов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Нам известна только одна работа [6], в которой экспериментально изучена эволюция электронной структуры сплавов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  в широком диапазоне изменения концентрации алюминия. Авторами [6] использовано синхротронное излучение для реализации методов мягкой рентгеновской эмиссионной (SXE) и абсорбционной (SXA) спектроскопии и получены  $K$ -спектры эмиссии и поглощения азота и Al  $K$  SXA-спектры для широкого диапазона изменений концентрации алюминия ( $x = 0-1$ ), а также SXE-спектры Al  $3p$  DOS в кристалле AlN. Показано, что увеличение алюминия в сплаве  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  определяет спектральные особенности  $N K$  SXA, заключающиеся в локализации свободных состояний электронов с энергиями 404, 407 и 410 eV, что авторы [6] связывают с уменьшением атомных радиусов в AlN. Следует отметить, что применение *ab initio* метода  $N 2p$  DOS [10] не подтвердило этот эффект.

Настоящая статья является продолжением цикла работ [11–13], посвященных теоретическому исследованию эволюции электронной энергетической структуры азота в широкозонных полупроводниках в рамках одного приближения, и ее целью служит изучение особенностей  $N$  SXE и  $N$  SXA спектров и зонной структуры XANES в сплавах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  в сопоставлении с бинарными GaN и AlN в широком диапазоне изменения концентрации алюминия. Нами был использован кластер из 251 атома, погруженный в бесконечный кристалл, и изучались особенности энергетического спектра электронов, которые позволили дать интерпретацию природы его тонкой структуры в твердых растворах.

## 1. Метод и детали расчета

Электронная структура вюрцитных сплавов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.7, 1$ ) изучена с использованием кластерной версии приближения локального когерентного потенциала, изложенного ранее [11]. Расчет кристаллического *muffin-tin* (MT) потенциала осуществлялся для равновесного состояния с экспериментальными параметрами решеток бинарных кристаллов и рассчитанными по Вегарду для сплавов. Обменный потенциал строился в приближении Слейтера с обменной поправкой  $\alpha = 2/3$ . Элементарная ячейка выбиралась в виде гексагональной призмы, как и в работе [14]. Решение радиального уравнения Шредингера осуществлялось для  $l = 0, 1$  в интервале энергий от 0.02 до 3 Ry с постоянным шагом 0.02 Ry. Локальные парциальные плотности состояний (PDOS) каждого атома сплава вычислялись для кластера, состоящего из 251 атомов в 33 координационных сферах

$$n_l^A(E) = \frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{ws}} [R_l^A(r, E)r]^2 dr \frac{\text{ImTr}R_{LL'}^{A,00}(E)}{\text{Im}t_l^A(E)}, \quad (1)$$

где  $l$  — орбитальное квантовое число;  $R_l^A(r)$  — радиальные волновые функции атома сорта  $A$ ;  $T_{LL'}^{A,00}$  — матричный элемент оператора рассеяния,  $L = \{l, m\}$ ;  $t_l^A$  — одноузельная  $t$ -матрица атома сорта  $A$ . Полная плотность состояний (TDOS) электронов на элементарную ячейку для одной проекции спина определялась как сумма локальных плотностей состояний (LDOS), как и в работе [14].

## 2. Результаты расчета и их обсуждение

Рассчитанный электронный энергетический спектр азота в сплавах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) выявляет тонкую структуру вершины валентной полосы и области XANES, что иллюстрирует рис. 1, 2. Сопоставление рассчитанных заполненных  $2p$ -состояний электронов атомов азота с N  $2p$  SXE-спектрами (рис. 1) показывает хорошее их согласие и дает возможность интерпретации SXE-спектров азота. Представленные на рис. 1 экспериментальные  $K$ -спектры и заполненные состояния  $2p$ -электронов азота в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  сдвинуты по энергии и совмещены по их максимальному пику с максимумом „B“ плотности  $2p$ -состояний азота в AlN с энергией связи  $-5$  eV, отсчитанной от уровня Ферми в AlN.

Следует отметить, что спектральная интенсивность рентгеновской эмиссионной линии была проанализирована в работе [15] и может быть представлена для

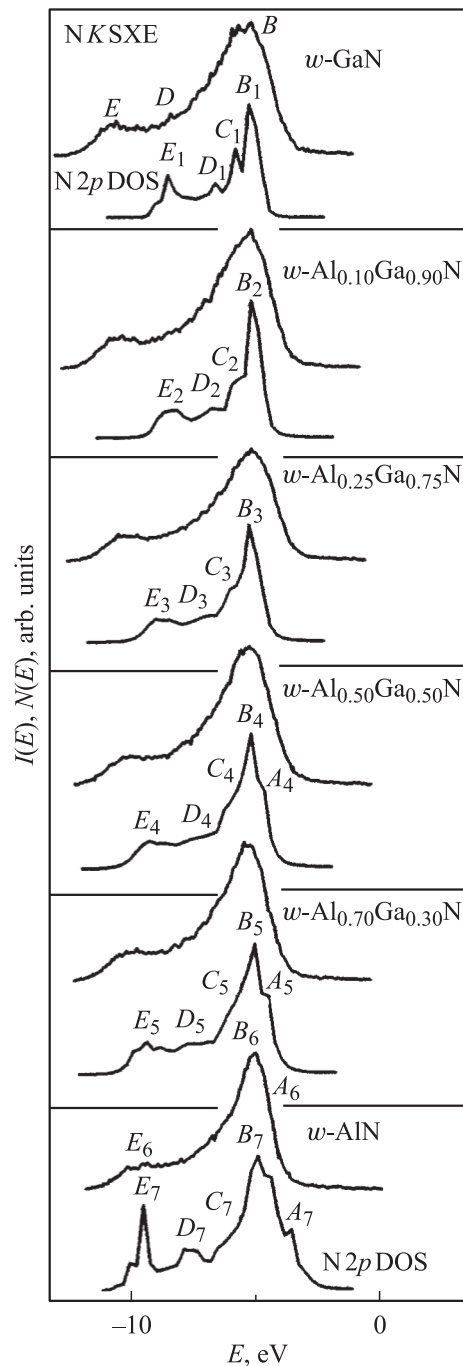


Рис. 1. Спектры N K SXE [6] (верхние кривые) и локальные парциальные плотности состояний  $2p$ -состояний на один атом азота (нижние кривые) в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

$K$ -полосы после некоторых упрощений как произведение

$$I(E) = v^3 K(E) N_p(E), \quad (2)$$

где  $K(E)$  — радиальный фактор вероятности перехода, слабо зависящий от энергии  $K(E) = |\int R_{1s}(r)R_p(r, E)r^3 dr|^2$ ,  $N_p(E)$  — парциальная плотность  $p$ -состояний соответствующего атома в валентной полосе. Именно эта функция определяет в основном

форму рентгеновской эмиссионной полосы. Множитель  $\nu^3$  был нами учтен, но он не сказался на расположении максимумов, немного (на несколько процентов) увеличив интенсивность коротковолновой части полосы.

Конечно, для получения окончательной формы  $K$ -полосы следовало бы  $I(E)$  свернуть („размазать“) по дисперсионной форме с шириной внутреннего уровня и по форме окна спектрометра. Эта операция, естественно, не добавит никакой новой информации, но при этом согласие теории и эксперимента улучшится, однако, некоторые детали тонкой структуры валентной полосы будут утрачены („размазаны“).

Анализ рис. 1 показывает, что статистический вес  $2p$ -состояний электронов азота с энергией связи  $-5$  eV, формирующих пик  $B$ , доминирует и по мере возрастания содержания алюминия происходит его уширение при одновременном уменьшении интенсивности. Наши расчеты показали, что ширина  $2p$ -полосы азота меняется симбадно с шириной валентной полосы VBI в системе  $Al_xGa_{1-x}N$  от 5.2 eV (GaN) до 6.7 eV (AlN). Сдвиг в область низких энергий максимума валентной  $2p$ -полосы по энергии относительно кристалла GaN подчиняется линейному закону и составляет 1.1 eV, что согласуется с экспериментальной оценкой (1.4 eV) авторов работы [6]. Следует также отметить совпадение энергетического положения пика „E“ в нитриде алюминия в теории и эксперименте. Особенности „A“, „C“ и „D“, выявленные в данном расчете, лишь только обозначились в экспериментальных  $N K$ -спектрах SXE, как мы полагаем, в силу недостаточного энергетического разрешения, достигнутого в работе [6], и отмеченных выше особенностей фотоэлектронной спектроскопии [9].

На рис. 2 представлена полная серия экспериментальных  $N K$ -спектров поглощения для всего диапазона изменений содержания алюминия в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}N$  в сопоставлении с расчетными электронными спектрами свободных  $2p$ -состояний. Анализ  $N K$ -спектров SXE показывает, что с увеличением содержания Al (снизу вверх) их спектральные особенности для интервала энергий 403–415 eV сначала не меняются вплоть до значений  $x = 0.5$ . При больших значениях  $x$  наблюдается локализация свободных состояний  $2p$ -электронов в полосы с максимумами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  с энергиями 404, 407, 408.5, 410 eV соответственно, что наиболее ярко проявилось в нитриде алюминия. Следует отметить, что энергетическое положение первых трех полос для рассмотренных растворов  $Al_xGa_{1-x}N$  не меняется и лишь энергетическое положение пика „d“ с увеличением  $x$  (снизу вверх) сдвигается на 2.9 eV в низкоэнергетическую область. Аналогичный сдвиг на 2 eV испытывает пик „d“ в полученных в настоящей работе свободных состояниях  $2p$ -электронов азота (рис. 2). Рассчитанные плотности электронных состояний азота в твердых растворах  $Al_xGa_{1-x}N$ , представленные на рис. 2, демонстрируют более широкий спектр особенностей  $N K$ -полосы SXE.

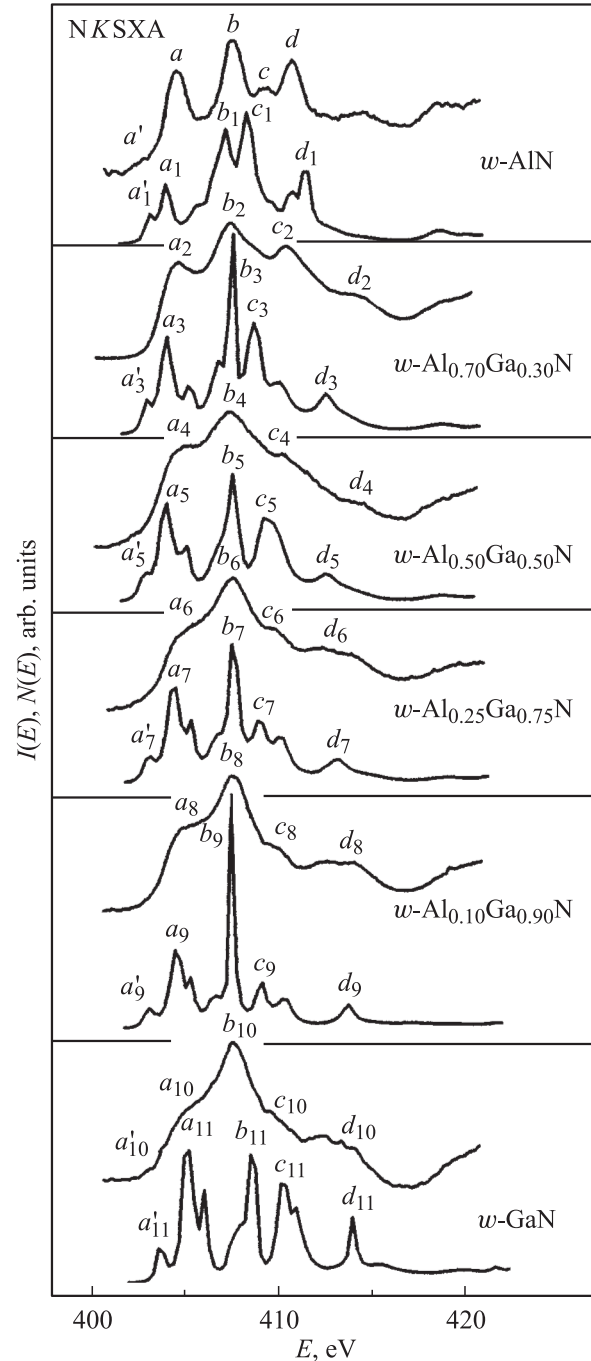


Рис. 2. Спектры  $N K$  SXE [6] (верхние кривые) и локальные парциальные плотности свободных  $2p$ -состояний на один атом азота (нижние кривые) в  $Al_xGa_{1-x}N$ .

В отличие от данных работы [10] нами показано, что обсуждаемые полосы на теоретических спектрах свободных состояний  $2p$ -электронов азота также локализованы в бинарном кристалле GaN. В дальнейшем влияние взаимодействия электронной подсистемы алюминия в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}N$  обуславливает размытие полос „c“ и „d“, что может сопровождаться замешиванием свободных  $s$ -,  $p$ -состояний алюминия, т. е. приводит к

*sp*-гибридизации в рассматриваемых твердых растворах. Следует отметить, что данные рассуждения не противоречат представлениям о возникновении *sp*-гибридизации в рентгеновских *K*-спектрах [16]. Однако полоса „*b*“ сохраняет локализацию свободных состояний с энергией 407 eV, что, очевидно, обусловлено высоким статистическим весом данного состояния. Наблюдаемый эффект в трансформации формы *N K*-спектров SXA, на наш взгляд, может быть обусловлен более высокой химической активностью азота в сочетании с алюминием.

Обращает на себя внимание пик „*a*“ на теоретических спектрах свободных состояний *2p*-электронов азота в твердых растворах  $Al_xGa_{1-x}N$ . По аналогии с работой [17] можно допустить, что существует два подхода к объяснению этого пика „*a*“ в *N K*-спектрах SXA в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}N$ : во-первых, внутреннее или инструментальное уширение предпороговой области; во-вторых, экситонная природа или резонансные процессы. Однако в случае *ab initio* расчета *N 2p* DOS остаются только внутреннее уширение или состояние резонанса. Мы полагаем, что пик „*a*“ в предпороговой области XANES-спектров может быть обусловлен переходом фотоэлектронов из *N 1s* в гибридные состояния „*N 2p*–*Al 3p*, *d*“, что согласуется с данными работы [18]. Наблюдаемые особенности энергетического спектра можно рассматривать как сильно локализованные возбужденные состояния кристалла, что соответствует представлениям авторов работы [19]. Природа доминирующих полос поглощения „*a*“, „*b*“ и „*d*“ рентгеновского спектра поглощения азота в вюрцитном GaN обусловлена переходом *N K*-электронов в отмеченные возбужденные состояния  $\pi$ - и  $\sigma$ -симметрии кристалла.

Таким образом, в настоящей работе изучена перестройка электронной энергетической структуры *s*- и *p*-состояний азота в твердых растворах  $Al_xGa_{1-x}N$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) на основе сопоставления *ab initio* рассчитанных электронных спектров и рентгеновских *K*-спектров SXE и SXA азота для всего диапазона изменения концентрации алюминия. Теоретически подтверждается наличие сдвига по энергии максимума валентной *N 2p*-полосы относительно кристалла GaN в область низких энергий, величина которого линейно зависит от концентрации алюминия.

Предложенная интерпретация особенностей на *N K*-спектрах SXA не противоречит экспериментальным данным и объясняет природу их формирования. Влияние взаимодействия электронной подсистемы алюминия в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}N$  приводит к размытию полос „*c*“ и „*d*“, что обусловлено замешиванием свободных *N 2p*- и *Al 3p*, *d*-состояний.

## Список литературы

- [1] F. d'Acapito, F. Boscherini, S. Mobilio, A. Rizzi, R. Lantier. Phys. Rev. B **66**, 205 411-1 (2002).
- [2] C. Wenzel, D. Volm, B.K. Meyer, K. Pressel, S. Nilsson, E.N. Mochov, P.G. Baranov. Appl. Phys. Lett. **65**, 1033 (1994).
- [3] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe, T. Jimbo. Appl. Phys. Lett. **70**, 3209 (1997).
- [4] T. Haung, S. James, jr. Harris. Appl. Phys. Lett. **72**, 1158 (1998).
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho. Appl. Phys. Lett. **72**, 211 (1998).
- [6] L.-C. Duda, C.B. Stagarecu, J. Downes, K.E. Smith, D. Korakakis, T.D. Moustakas, J. Guo, J. Nordgren. Phys. Rev. B **66**, 1928 (2002).
- [7] M.B. Nardelli, K. Rapcewicz, J. Bernholc. Phys. Rev. B **55**, R 7323 (1997).
- [8] G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, H. Morkoc, W.R.L. Lambrecht, B. Segal. Appl. Phys. Lett. **65**, 610 (1994).
- [9] Photoemission in Solids. Pt 1, 2 / Eds M. Cardona, L. Ley. Springer-Verlag, Berlin (1978).
- [10] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B **55**, 4335 (1993).
- [11] В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров. ФТТ **45**, 777 (2003).
- [12] В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров. ФТТ **47**, 1559 (2005).
- [13] В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров. ФТТ **48**, 614 (2006).
- [14] Т.П. Жданова, В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ФТТ **43**, 1388 (2001).
- [15] И.Я. Никифоров. Докт. дис. Ростов н/Д (1982). 354 с.
- [16] С.А. Немнонов, К.М. Колобова. ФММ **22**, 680 (1966).
- [17] W.F. Pong, R.A. Mayanovic, K.T. Wu, P.K. Tseng, B.A. Bunker, A. Hiraya, M. Watanabe. Phys. Rev. B **50**, 7371 (1994).
- [18] В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров. ФТТ **48**, 199 (2006).
- [19] А.С. Виноградов, С.В. Некипелов, А.А. Павлычев. ФТТ **33**, 896 (1991).