

Электронная энергетическая структура и рентгеновские спектры кристаллов GaN и $B_xGa_{1-x}N$

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

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: viily@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 5 сентября 2005 г.)

Электронная энергетическая структура GaN в вюрцитной и сфалеритной модификациях и твердых растворов $B_xGa_{1-x}N$ рассчитана методом локального когерентного потенциала с использованием кластерной версии МТ-приближения в рамках теории многократного рассеяния. Проведено сравнение электронной структуры бинарных кристаллов GaN и тройных растворов $B_xGa_{1-x}N$ и дана интерпретация их особенностей. Изучены концентрационные зависимости ширины верхней подзоны валентной полосы, полосы запрещенных энергий и модуля всестороннего сжатия в твердых растворах $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) от содержания бора и показан нелинейный характер этих зависимостей.

PACS: 71.20.Nr, 62.20.Dc

Твердые растворы на основе нитрида галлия (GaN) являются наиболее многообещающими среди широкозонных полупроводников (ряда AlN, GaN, BN, InN) для получения голубых и ультрафиолетовых светодиодов и лазеров. Создание нового поколения коротковолновых оптоэлектронных устройств, работающих в видимой части и области ближнего ультрафиолета электромагнитного спектра, стало возможным благодаря как развитию технологий выращивания эпитаксиальных пленок нитридов (Al, Ga, In) N и их твердых растворов [1–6], так и созданию гетероструктур типа AlGaIn/GaN [7,8]. Данные материалы получили широкое применение при создании высокоэффективных оптических накопителей информации, дисплеев, экологических детекторов и др.

Кристаллы нитрида галлия обычно кристаллизуются в виде стабильных гексагональных (типа вюрцита) структур, которые в настоящее время наиболее полно изучены [1–8]. Полученные не так давно [9] пленки нитрида галлия в метастабильной кубической структуре (типа сфалерита) привлекают внимание исследователей; в частности, твердые растворы $Me_xGa_{1-x}N$ ($Me = Al, B, In$) на основе кубического c -GaN [8,10] могут быть использованы при построении сверхрешеток для опти- и микроэлектроники. В твердых растворах между слоями может наблюдаться рассогласование решеток [10,11], деформация слоев в сверхрешетках вследствие спонтанной поляризации [6,12], что может оказывать существенное влияние на электронный транспорт [12] и электронную структуру полупроводников.

Поиск наиболее оптимальных составов и новых приложений определяет направления исследований и повышенный интерес к изучению электронной структуры твердых растворов полупроводников [13]. Наиболее часто исследуемые твердые растворы группы III нитридов дают возможность в принципе варьировать ширину полосы запрещенных энергий от 1.9 eV для InN до 3.4 eV для GaN (при 300 K). Новая возможность в расширении эластичности полупроводниковых кристаллов открывается при включении в него нитрида бо-

ра [10]. Пленки BN обладают целым рядом уникальных свойств: высокие температурная электропроводность и твердость, исключительная химическая стабильность и оптическая прозрачность в широком спектральном интервале. Поэтому следует ожидать новых свойств от системы $B_xGa_{1-x}N$. В работе [10] изучались структурные свойства сфалеритных $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0–1$) кристаллов с использованием метода псевдопотенциала (DFT–LDA) и *ab initio* VASP моделирующего пакета программ. Показано, что объемный модуль BGaN сплавов возрастает пропорционально с увеличением в них концентрации бора. Однако особенности электронной структуры и ее связи с оптическими свойствами не обсуждаются. Автор работы [13] считает решение проблемы согласованности кристаллических решеток возможным при использовании полупроводников типа $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$, в которых варьированием величин x и y предлагается получить структуру, близкую к когерентной. Используя эмпирический метод сильной связи (ТВ), автор исследовал ширину полосы запрещенных энергий и эффективную массу электрона как функции параметра решетки и нашел их концентрационные зависимости.

Одна из первых теоретических работ, посвященных изучению электронной структуры 32-х бинарных полупроводников, включая вюрцитный w -GaN и кубический c -BN [14], была опубликована 20 лет назад. Авторами был проведен детальный анализ параметров зонной структуры, определены ширины полосы запрещенных энергий с использованием *semi-ab initio* метода LCAO, которые составили 3.50 и 7.0 eV для w -GaN и c -BN соответственно. В работе [15] с использованием метода OLCAO из первых принципов изучаются электронные, оптические и структурные свойства десяти вюрцитных кристаллов, включая GaN. Приведены оценки ширины валентной полосы (16.03 eV), ее подзон VBI (7.26 eV) и VB2 (2.65 eV), ширины запрещенных энергий E_g (2.71 eV). Последняя оценка E_g [15] оказалась ниже экспериментальных данных (3.50 eV) [16] и (3.60 eV) [17].

Особенности области XANES в бинарных w -GaN и c -GaN изучены в работе [18]. Тонкие пленки GaN, выращенные методом эпитаксии молекулярным пучком (МВЕ), изучены с использованием метода NEXAFS с угловым разрешением, что позволило установить энергетическое положение и интенсивность характерных резонансов, обусловленных кристаллической симметрией обеих фаз. Авторы работы [18] предлагают использовать K -спектры поглощения азота для идентификации структуры в эпитаксиальных слоях. Спектры поглощения галлия и кислорода в аморфных пленках фосфидов, в кристобалите $GaPO_4$ и в окисле c - Ga_2O_3 изучены в работах [19,20], где показана роль атомного окружения атомов галлия на формирование характерных особенностей его K -края поглощения. Однако нет ясности в интерпретации природы наблюдаемых особенностей на спектрах поглощения.

Настоящая статья является продолжением цикла работ, посвященных теоретическому исследованию электронной структуры широкозонных полупроводников в рамках одного приближения. Ее цель — изучение особенностей зонной структуры в неупорядоченных сплавах $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0-1$), в сопоставлении с бинарными GaN и BN, в широком диапазоне изменения концентрации бора. Использован кластер из 251 атома, погруженный в бесконечный кристалл, изучаются особенности энергетического спектра электронов. Расчеты электронного энергетического спектра электронов позволяют дать интерпретацию природы его тонкой структуры в твердых растворах.

1. Детали расчета

Электронная структура неупорядоченных сплавов $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0-1$) изучается с использованием кластерной версии приближения локального когерентного потенциала (ПЛКП), изложенной ранее [21–23]. Расчет кристаллического *muffin-tin* (MT)-потенциала осуществлялся для равновесного состояния с экспериментальными параметрами решеток бинарных кристаллов и рассчитанных по Вегарду для сплавов. Обменный потенциал строился в приближении Слейтера с обменной поправкой $\alpha = 2/3$. Элементарная ячейка в вюрцитных кристаллах выбиралась в виде гексагональной призмы аналогично работе [23]. Решение радиального уравнения Шредингера осуществлялось для $l = 0, 1, 2$ 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

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

где l — орбитальное квантовое число; $R_l^A(r)$ — радиальные волновые функции атома сорта A ; $T_{lm,l'm'}^{A,00}$ —

матричный элемент оператора рассеяния, $L = \{l, m\}$. Полная плотность состояния (TDOS) электронов на элементарную ячейку для одной проекции спина определялась как сумма локальных плотностей состояний (LDOS) аналогично работе [23].

2. Результаты расчета и обсуждение

Рассчитанный электронный энергетический спектр неупорядоченных сплавов $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0-1$) выявляет тонкую структуру вершины валентной полосы и дна зоны проводимости, обнаруживая кардинальную его трансформацию в ряду $GaN-Ga_{0.75}B_{0.25}N-Ga_{0.5}B_{0.5}N-Ga_{0.25}B_{0.75}N-BN$ для кристаллов вюрцитной и сфалеритной модификаций. Полная и локальные DOS в вюрцитном w -GaN, представленные на рис. 1, хорошо согласуются с расчетами из первых принципов методом OLCAO [15]. Однако в настоящем расчете выявлена тонкая структура, не описанная ранее, в частности, представлены пики (от A до E), присущие, на наш взгляд, широкозонным полупроводникам $A^{III}B^V$. В частности, низкоэнергетический пик (с энергией связи 6 eV) на кривой TDOS [15] расщепился в нашем расчете на три пика с доминирующим пиком D . Причиной такого расщепления может выступать резонансного типа взаимодействие $3d$ -состояний галлия с $2p$ -состояниями азота. Обращает на себя внимание локализация значительной части $3d$ -состояний галлия (с энергией связи 7 eV) в низкоэнергетической области, что определяет высокую интенсивность пика D . Особенность A на кривой TDOS формируется в основном $2p$ -состояниями N, как и в нитриде алюминия, и p, d -состояниями Ga. Пик B определяется в значительной степени p -состояниями N и p, d -состояниями Ga. Особенности C, D и E на кривой TDOS кристалла w -GaN обусловлены замешиванием s, p, d -состояний Ga и s, p -состояний N с ярко выраженным ковалентным характером химической связи в кристалле.

При возрастании концентрации бора в твердых растворах w - $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0-1$) наблюдается значительное уширение подзоны VBI на величину от 1.5 до 4 eV (рис. 1–3) и увеличение статистического веса валентных состояний в высокоэнергетической области ($Ga_{0.5}NB_{0.5}$). Структура подзоны VBI валентной полосы в кристалле w -GaN формируется в основном DOS $3d$ -электронов атомов Ga, и $2p$ -электронов азота, что иллюстрируют данные расчетов TDOS и PDOS, представленные на рис. 1. Обнаруживается концентрационная зависимость ширины полосы запрещенных энергий от 2.9 до 3.8 eV, которая имеет непрямолинейный характер (рис. 4) и требует, на наш взгляд, более детального экспериментального изучения. В частности, обращает на себя внимание то обстоятельство, что с увеличением содержания нитрида бора в твердом растворе происходит сначала уменьшение на 0.9 eV (относительно w -GaN) ширины запрещенной полосы в ряду w -GaN- w - $Ga_{0.75}B_{0.25}N$ - w - $Ga_{0.5}B_{0.5}N$, а затем ее возрастание на 0.8 eV (w - $Ga_{0.25}B_{0.75}N$). Сопоставление данных

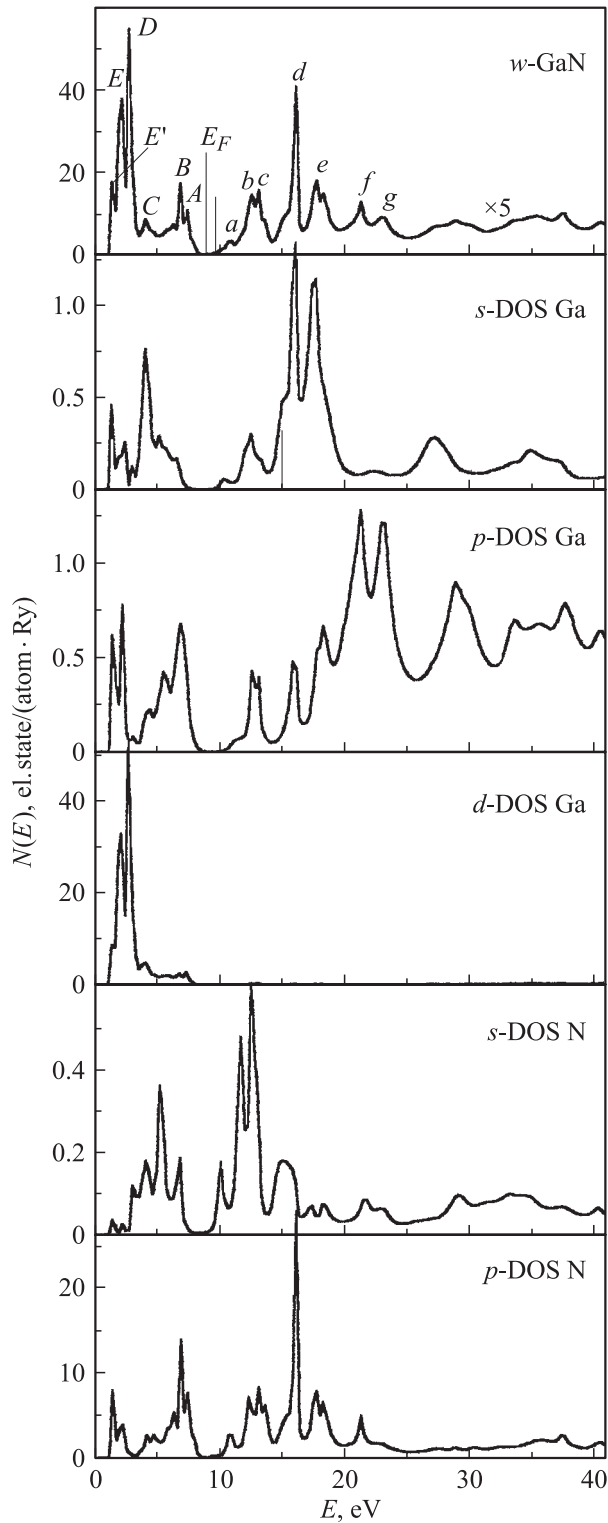


Рис. 1. Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний на один атом галлия и азота в кристалле w -GaN.

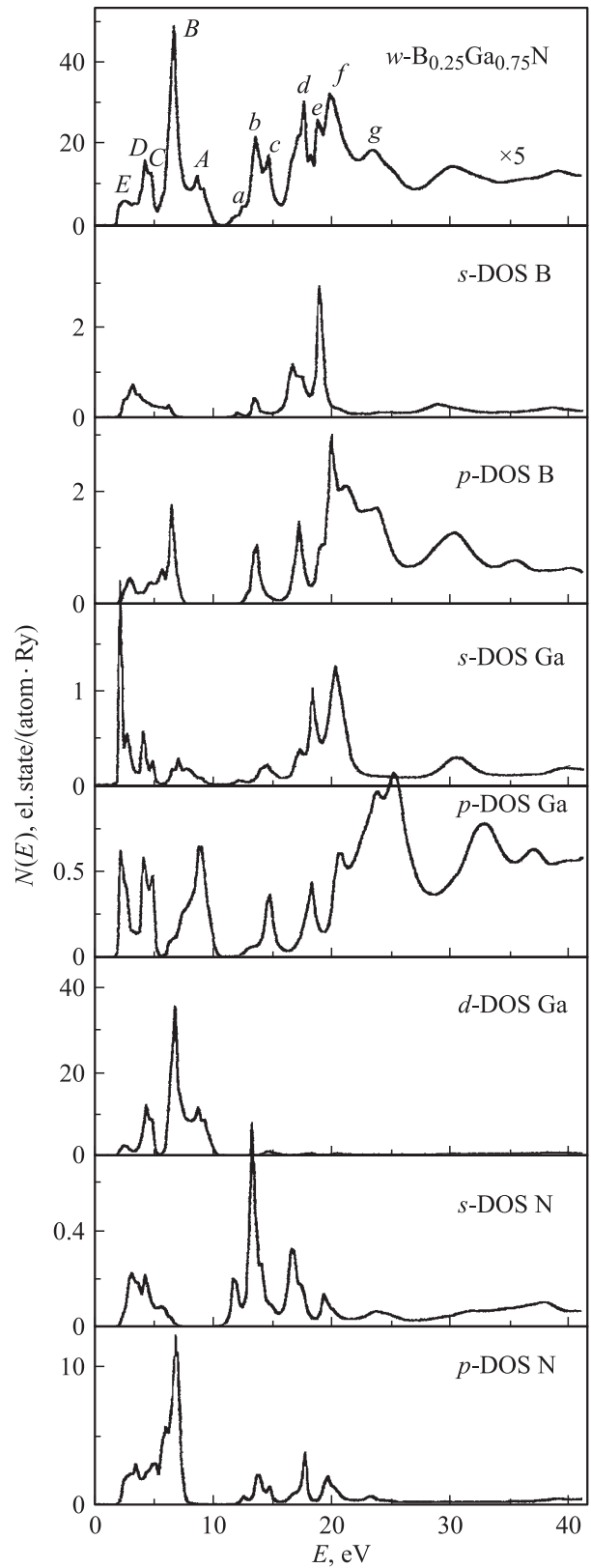


Рис. 2. Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний на один атом бора, галлия и азота в w -B_{0.25}Ga_{0.75}N.

энергетического спектра кристалла GaN с опубликованными данными, указывает на их удовлетворительное согласие. Сравнение представленных в табл. 1 результатов об энергетических ширинах подзон валентной полосы и полосы запрещенных энергий в кристаллах

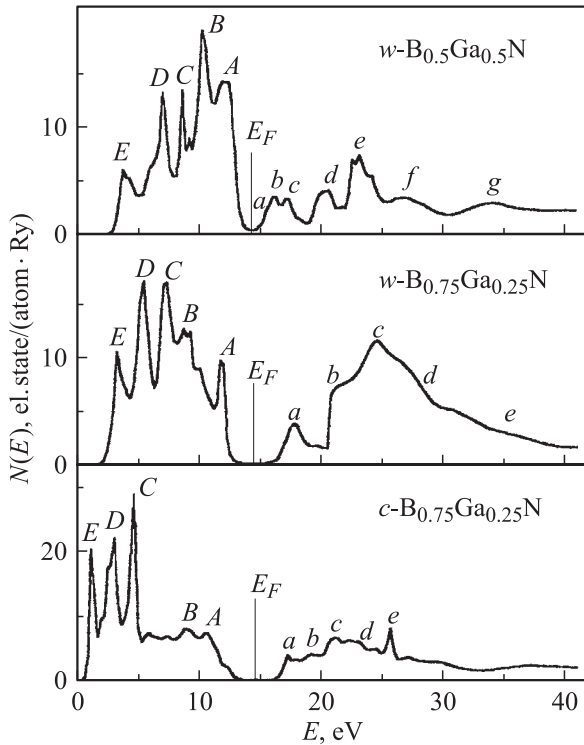


Рис. 3. Полная плотность электронных состояний в кристаллах $w-B_{0.5}Ga_{0.5}N$, $w-B_{0.75}Ga_{0.25}N$ и $c-B_{0.75}Ga_{0.25}N$.

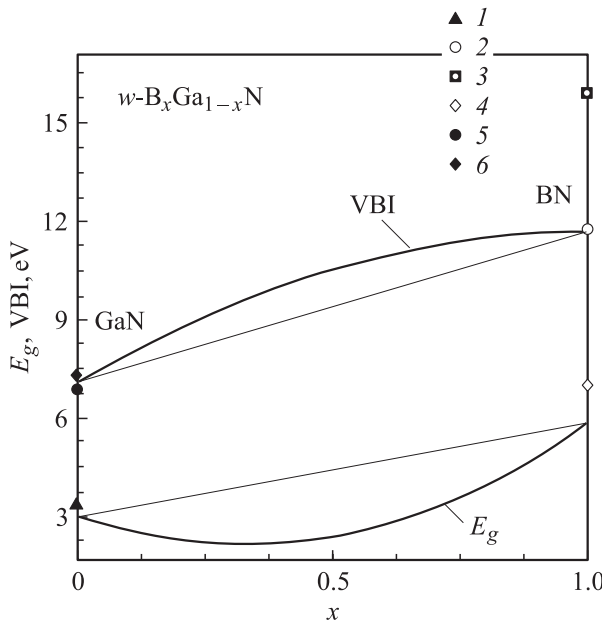


Рис. 4. Зависимость E_g ширины валентной VBI и запрещенной полос в твердых растворах $w-B_xGa_{1-x}N$ от содержания бора. Эксперимент: 1 — [16], 2 — [22], 3 — [25], 4 — [26]; теория: 5 — [14], 6 — [15].

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических ширины подзон валентной и запрещенных зон вюрцитных кристаллов $w-GaN$, $w-BN$ и их твердых растворов $w-B_xGa_{1-x}N$ в eV

Фаза	Источник	VB II	VB I	E_g расчет	E_g эксперимент
$w-GaN$	[15]	2.65	7.26	2.71	3.50 [16]
	[14]	1.21	6.79	3.50	3.60 [17]
$w-B_{0.25}Ga_{0.75}N$	наст. раб.	—	7.08	2.92	3.39 [25]
	наст. раб.	—	8.75	2.5	—
$w-B_{0.5}Ga_{0.5}N$	—''—	—	10.83	2.04	—
$w-B_{0.75}Ga_{0.25}N$	—''—	—	11.25	3.75	—
$w-BN$	[22]	—	15.9	5.2	7.0 [26]
	[24]	6.28	11.76	5.81	—
	наст. раб.	—	11.67	5.0	—

$B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0-1$) в сопоставлении с бинарными кристаллами GaN и BN иллюстрирует динамику их изменения.

В твердых растворах $w-B_{0.25}Ga_{0.75}N$ происходит кардинальная перестройка энергетического спектра электронов (рис. 2), обусловленная повышением статистического веса d -состояний галлия, формирующих пик B на кривой TDOS. Причиной этого, на наш взгляд, является усиление p, d -взаимодействия d -состояний галлия с азотом и бором, с чем может быть связано совпадение по энергии резонансов отмеченных состояний. В системах $w-B_{0.5}Ga_{0.5}N$ и $w-B_{0.75}Ga_{0.25}N$ наблюдается делокализация состояний электронов, формирующих пик B, и происходит формирование ярко выраженных пиков на кривой TDOS, ответственными за которые являются $3d$ DOS Ga. Сингулярность пика A на кривой TDOS кристалла $w-B_{0.75}Ga_{0.25}N$ обусловлена локализацией p, d -состояний галлия с энергией 11.8 eV, что может быть связано с повышением статистического веса данных состояний.

Электронная энергетическая структура окрестности XANES в бинарном кристалле $w-GaN$, как следует из настоящих расчетов, формируется „замешиванием“ свободных $2p$ -состояний атомов азота с $4s$ -, $4p$ -состояниями атомов галлия. С ростом содержания бора в твердом растворе происходит образование ярко выраженного пика a, обусловленного вкладами s, p -состояний атомов бора, галлия и азота. Данная перестройка энергетического спектра электронов, очевидно, должна привести к изменению электронных и оптических свойств данных кристаллов.

Сопоставление LDOS галлия и азота с их K-краями поглощения в вюрцитном кристалле GaN представлено на рис. 5 и позволяет интерпретировать природу их особенностей. В частности, на рентгеновском спектре поглощения галлия энергетическое расстояние между основными пиками d и f совпадает с расстоянием между соответствующими пиками кривой $4p$ DOS галлия в настоящем расчете. Данное обстоятельство позволяет

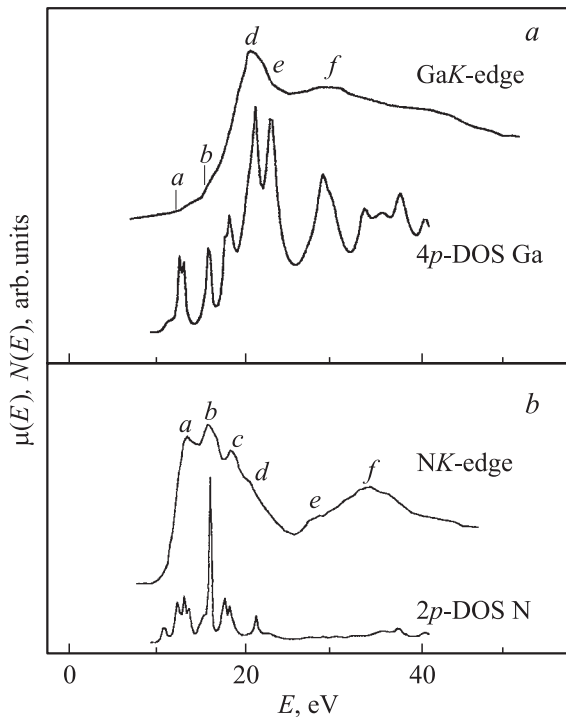


Рис. 5. К-край поглощения галлия (a) (Ga K-edge) [19], К-край поглощения азота (b) (N K-edge) [18], локальные парциальные плотности $4p$ -состояний галлия (a) и $2p$ -состояния азота (b) (наст. расчет) для вюрцитного w -GaN.

объяснить природу других особенностей на кривой К-края поглощения галлия, а именно a , b , c и e , локализацией состояний $4p$ -электронов с энергиями 13.0, 15.6, 18.2 и 23.4 eV. Положение по энергии основных пиков (a , b и c) на кривой К-края поглощения азота совпадает с данным расчетом.

В кубических кристаллах нитрида галлия по сравнению с вюрцитными кривая TDOS представляет собой чередование синглетных пиков с шагом порядка 1.1 eV (рис. 6). Причина подобного вида спектра электронов $N(E)$, на наш взгляд, лежит в существовании резонансных s , p , d -взаимодействий галлия с s - и p -орбиталями азота ковалентного типа, на что указывает совпадение пиков локальных парциальных состояний электронов атомов азота и галлия. Особенно ярко это взаимодействие проявилось между p -орбиталями азота и d -орбиталями галлия с энергией связи 7.7 eV (пик E на рис. 6) и 6.2 eV (пик D), отсчитанной от уровня Ферми. Проводя аналогию с кубическим c -BN [10], можно отметить, что в кристаллах c -GaN наибольший статистический вес имеют электронные состояния, лежащие в низкоэнергетической области валентной полосы. Очевидно, энергетически это более стабильное состояние. Именно последним обстоятельством можно объяснить возникновение заполненных состояний электронов атомов кремния в кубическом c -SiC. Следует отметить, что энергетическое положение пика D относительно уровня Ферми в вюрцитных и кубических кристаллах GaN одинаково, что указывает на его стабильность

в обеих кристаллографических модификациях. Пики A и B сдвинуты в низкоэнергетическую область на 0.47 и 1.0 eV по сравнению с их положением в вюрцитном GaN (относительно уровня Ферми, принимаемого за нуль единой энергетической шкалы).

Энергетический спектр свободных состояний электронов в окрестности XANES в кристалле c -GaN существенно отличается от аналогичной области в вюрцитном кристалле w -GaN. В частности, наблюдается сдвиг на 0.5 eV всей зоны проводимости в низкоэнергетическую область, что привело к уменьшению ширины полосы запрещенных энергий. Возрос статистический вес s - и p -состояний галлия, формирующих пик a , что проявилось в увеличении в 1.5 раза его интенсивности. Самый интенсивный пик d в области XANES стал на 1.3 eV ближе к уровню Ферми по сравнению с

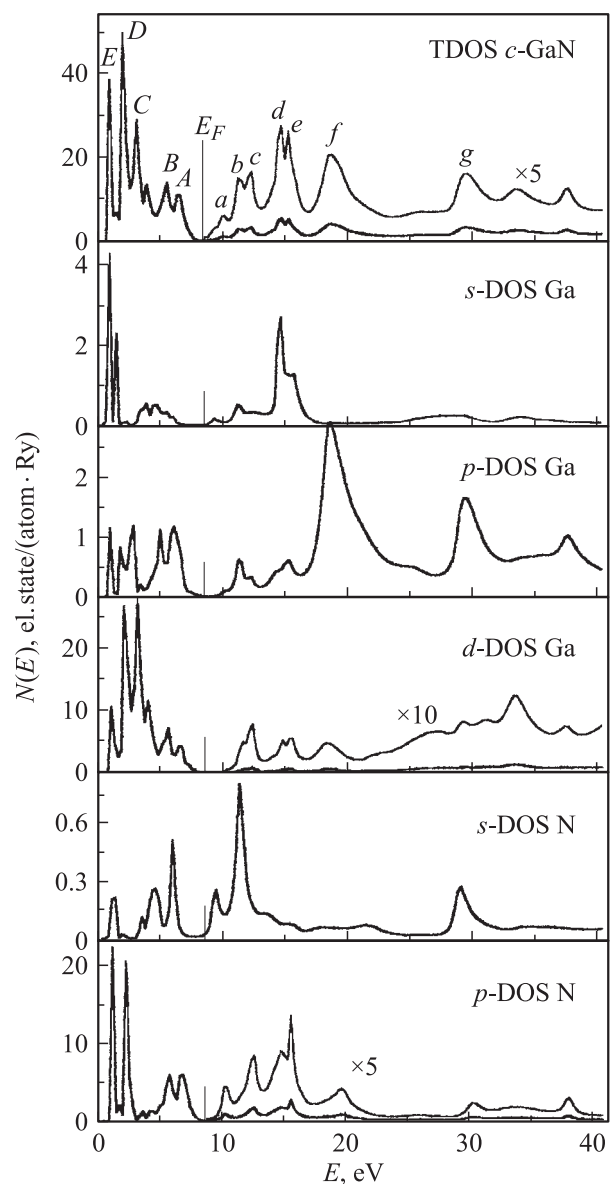


Рис. 6. Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний на один атом галлия и азота в кристалле c -GaN.

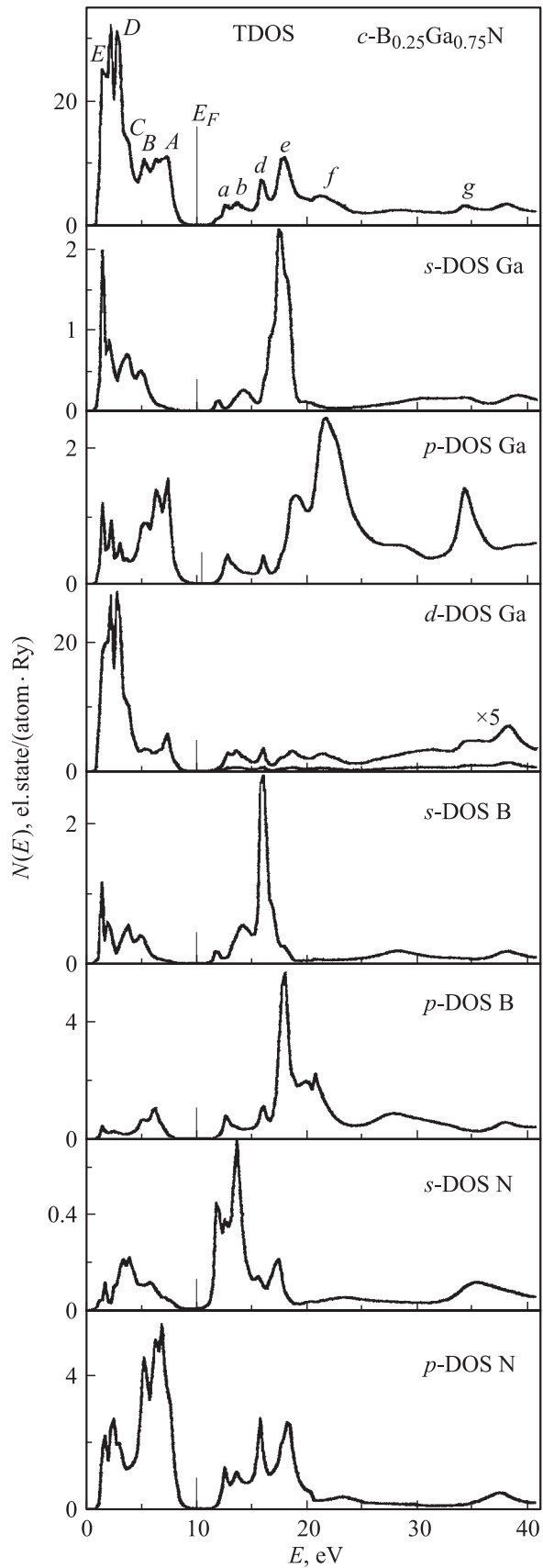


Рис. 7. Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний на один атом бора, галлия и азота в $c-B_{0.25}Ga_{0.75}N$.

w -GaN и практически слился с пиком e . Пики d и e формируются в основном s -состояниями галлия с незначительным замешиванием p -состояний электронов азота и галлия. Энергетическое расстояние между пиками b и c возросло на 0.4 eV, эти пики также испытали сдвиг в низкоэнергетическую область. Пики f и g формируются в основном p -состояниями галлия с незначительной примесью $2p$ DOS азота.

Взаимодействие электронной подсистемы бора с электронными конфигурациями галлия и азота в твердом растворе $c-B_{0.25}Ga_{0.75}N$ (рис. 7) приводит к утрачиванию ярких особенностей вершины валентной полосы и формированию широкой гибридованной полосы VBI заполненных электронных состояний. Ширина полосы VBI в твердом растворе $c-B_{0.25}Ga_{0.75}N$ возросла на 0.8 eV; произошел ее сдвиг на 1 eV в низкоэнергетическую область в сопоставлении с бинарным c -GaN. Наблюдается локализация состояний электронов для энергий связи в интервале 7.0...8.8 eV и изменение направленности связи, о чем свидетельствуют парциальные DOS электронов атомов азота и галлия (рис. 7).

В спектре свободных состояний электронов $N(E)$ в $c-B_{0.25}Ga_{0.75}N$ энергетическое положение пиков b, c и d аналогично их положению в бинарном c -GaN, а пики e, f и g сдвигаются в высокоэнергетическую область на 1.2, 1.3 и 2.9 eV соответственно. Влияние электронной подсистемы бора проявилось в перераспределении вкладов локальных парциальных DOS атомов сплава при формировании особенностей энергетического спектра свободных состояний электронов. В частности, особенность a формируется замешиванием состояний s -электронов атомов галлия и бора; пик b обусловлен p -состояниями электронов атомов бора, галлия и азота; особенность c определяется в основном вкладами s -состояний электронов атомов бора, галлия и p -состояний азота. Следует отметить, что пик d формируется замешиванием s -состояний бора и p -состояний электронов атомов бора, галлия и азота с примесью d -состояний галлия; пик e обусловлен вкладами s -состояний электронов галлия и p -состояний электронов атомов бора, галлия и азота. Кроме того, энергетическое расстояние между пиками d и e увеличилось на 1.5 eV за счет сдвига s -состояний электронов галлия, причиной которого является взаимодействие s -орбитали галлия с p -орбиталями электронов атомов бора и азота.

При равной концентрации бора и галлия в кристалле $c-B_{0.5}Ga_{0.5}N$ ширина подзоны VBI увеличивается почти на 4 eV по сравнению с бинарным c -GaN и смещается в низкоэнергетическую область. Возрастает от 4.0 eV ширина полосы запрещенных энергий. Данное кристаллическое состояние, как показали оценки авторов работы [10], в целом термодинамически метастабильно. Свободные состояния электронов в окрестности XANES претерпели незначительные изменения.

Энергетический спектр электронов заполненных состояний подзоны VBI и свободных состояний электронов в кристалле $c-B_{0.75}Ga_{0.25}N$ характеризуется широкой

полосой гибридованных состояний с тремя основными пиками C , D и E (на кривой TDOS), характеризующихся значениями энергий связи 9.8, 11.4 и 13.0 eV соответственно (рис. 3). Следует отметить уменьшение вдвое интенсивности пиков D и E по сравнению с бинарным кристаллом c -GaN и образование особенностей A' с энергией связи 1.9 eV обусловленной вкладами p -состояний электронов атомов галлия и азота. Ширина подзоны VBI возросла на 5.9 eV относительно c -GaN и составила 12.7 eV. Синглетный характер пиков D и E , на наш взгляд, обусловлен резонансным взаимодействием s , p , d -состояний электронов атомов галлия с p -состояниями электронов атомов азота, а пик D определяется p , d -взаимодействием электронов атомов галлия и азота. Обнаруживается концентрационная зависимость ширины подзоны VBI и полосы запрещенных энергий E_g (рис. 8). Сравнение представленных в табл. 2 значений энергетических ширин подзон валентной полосы и полосы запрещенных энергий в кристаллах c - $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0-1$) в сопоставлении с бинарными кристаллами c -GaN и c -BN иллюстрирует динамику их изменения. Величина оптического прогиба подзоны VBI и E_g составляет в максимуме 1.1 и 0.6 eV соответственно.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и теоретических ширин подзон валентной и запрещенных зон кубических кристаллов c -GaN, c -BN и их твердых растворов c - $B_xGa_{1-x}N$ в eV

Фаза	Источник	VB II	VB I	E_g	
				расчет	эксперимент
c -GaN	наст. раб.	—	6.80	2.42	3.40 [10] 3.20 [27]
c - $B_{0.25}Ga_{0.75}N$	—	—	7.62	3.23	—
c - $B_{0.5}Ga_{0.5}N$	—	—	10.6	4.04	—
c - $B_{0.75}Ga_{0.25}N$	—	—	12.70	3.77	—
c -BN	[28]	5.2	16.1	4.6	4.6
	[11]	—	—	5.81	4.7
	наст. раб.	—	11.1	5.7	—

Значения модуля всестороннего сжатия B_0 для кубических и вюрцитных кристаллов GaN и BN и их твердых растворов $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0-1$), рассчитанные в настоящей работе с использованием соотношения Коэна [29],

Таблица 3. Значения модуля всестороннего сжатия B_0 для длины связи d в системе GaN- $B_xGa_{1-x}N$ -BN

Фаза	Кубическая			$d, \text{Å}$	Вюрцитная		$d, \text{Å}$
	B_0, GPa				B_0, GPa		
	Наст. раб.	[10]	Эксперимент		Наст. раб.	Эксперимент	
GaN	192	204	196 [30]	1.888	168	210 [30]	1.960
$B_{0.25}Ga_{0.75}N$	211	248	—	1.834	200	—	1.863
$B_{0.5}Ga_{0.5}N$	247	298	—	1.756	241	—	1.766
$B_{0.75}Ga_{0.25}N$	310	338	—	1.646	292	—	1.673
BN	370	384	370 [24]	1.565	358	390 [24]	1.578

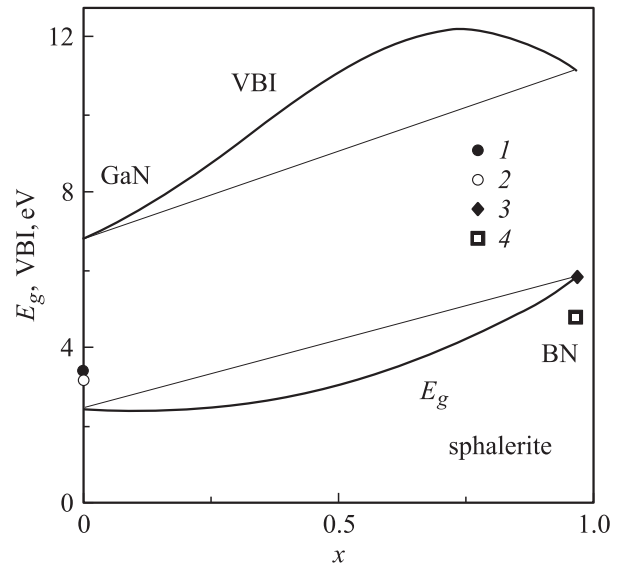


Рис. 8. Зависимость ширин валентной VBI и запрещенной E_g полос в твердых растворах c - $B_xGa_{1-x}N$ от содержания бора. Кривые — настоящий расчет. Точки — эксперимент: 1 — [10], 2 — [27], 3 — [29], 4 — [11].

приведены в табл. 3 в сопоставлении с теоретическими и экспериментальными данными. Следует отметить, что расхождение между настоящими результатами и данными расчета [10] и экспериментом [30] для бинарных кубических кристаллов не превышает 10%, а для твердых растворов c - $B_{0.5}Ga_{0.5}N$ максимальное расхождение с данными работы [10] составляет 17%. В бинарных вюрцитных кристаллах GaN и BN расчетные значения модуля B_0 оказались ниже экспериментальных данных соответственно на 20 и 8% (табл. 3). Характер изменения модуля B_0 в зависимости от содержания бора в твердом растворе иллюстрирует рис. 9 и соответствует изменению длины связи в данных растворах. Величина прогиба кривых 1 и 3 (рис. 9) составляет в максимуме 40 и 20 GPa соответственно для кубических и вюрцитных кристаллов $B_xGa_{1-x}N$. Физическая причина нелинейности зависимости модуля от концентрации бора, скорее всего, связана с нелинейным характером зависимости перекрывания волновых функций (интегралов перекрывания) от длины связи.

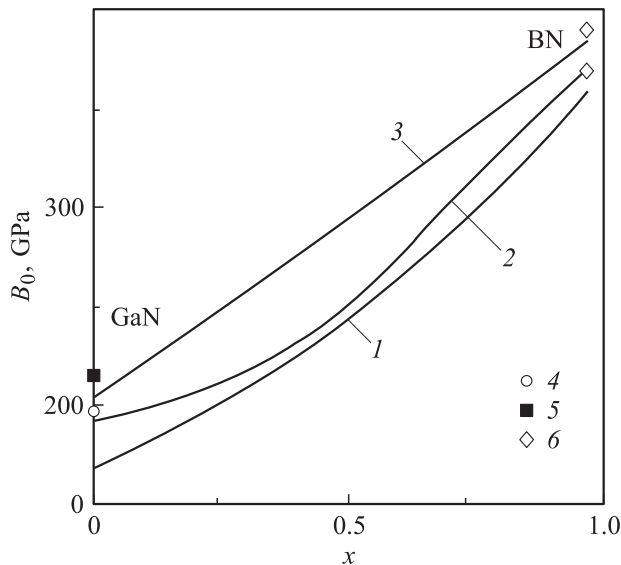


Рис. 9. Модуль всестороннего сжатия кристаллов GaN, BN и твердых растворов $B_xGa_{1-x}N$. Кривые 1 и 2 — настоящий расчет соответственно для кубической и вюрцитной модификаций, 3 — расчет VASP [10]. Точки: 4 и 5 — эксперимент [30] для кубической и вюрцитной модификаций GaN соответственно; 6 — эксперимент [24] для кубической и вюрцитной модификаций BN.

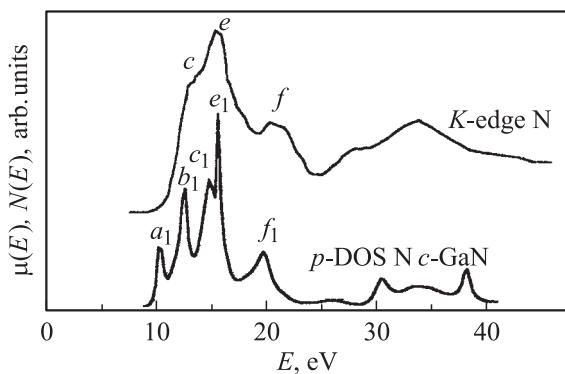


Рис. 10. K -край поглощения азота N K -edge [18], локальные парциальные плотности p -состояний азота (наст. расчет) для кубического c -GaN.

Спектр свободных состояний электронов в c - $B_{0.75}Ga_{0.25}N$ (рис. 3) трансформировался и испытал сдвиг на 1.2 eV в высокоэнергетическую область, что обусловлено взаимодействием s , p , d -орбиталей галлия с s , p -орбиталями бора и азота, замешивание состояний которых определяет возрастание интенсивности пика a . Энергетическое положение пиков b , c , d и e сместилось (относительно бинарного c -GaN) на 1.9, 3.1, 2.3 и 4.6 eV соответственно. Сингулярность пика e обусловлена взаимодействием ковалентного типа электронных s -орбиталей галлия с p -орбиталью азота.

Сопоставление $2p$ DOS азота с его K -краем поглощения представлено на рис. 10 и позволяет интерпретировать природу некоторых его особенностей. В частности,

на рентгеновском K -спектре поглощения азота энергетическое расстояние между основными пиками c , e и f совпадает с расстоянием между соответствующими пиками c_1 , e_1 и f_1 на кривой $2p$ DOS азота в настоящем расчете. Из анализа рис. 6 и 10 следует, что пик a на кривой TDOS (рис. 6), формируемый в значительной степени s , p -состояниями галлия, обусловлен также вкладом p -состояний электронов азота. Пик a_1 , наблюдаемый на кривой p DOS азота (рис. 10), на наш взгляд, не разрешился на K -спектре поглощения азота.

Таким образом, в настоящей работе показана динамика перестройки электронной энергетической структуры вюрцитных и кубических твердых растворов $B_xGa_{1-x}N$ ($x = 0-1$) по сравнению с бинарными кристаллами GaN и BN обусловленная взаимодействием электронной подсистемы бора с электронными конфигурациями галлия и азота. Изучены концентрационные зависимости ширины валентной и запрещенных полос, а также модуля всестороннего сжатия B_0 для обеих кристаллографических модификаций, которые оказались отличными от линейной. Величина максимального „прогиба“ концентрационных зависимостей ширины валентной и запрещенных полос составляет соответственно 1.53 и 1.07 eV для вюрцитных кристаллов и 1.1 и 0.6 eV соответственно для кубических кристаллов. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что в кубических кристаллах оптический прогиб оказывается в 1.4 раза меньше, чем в вюрцитных кристаллах. В то же время прогиб концентрационных кривых модуля B_0 оказался в 2 раза выше в кристаллах со сфалеритной модификацией по сравнению с вюрцитной и составил в максимуме соответственно 40 и 20 GPa. Физическая причина нелинейности зависимости модуля от концентрации бора, может быть, также связана с нелинейным характером зависимости перекрытия волновых функций от длины связи.

Список литературы

- [1] C. Wenzel, D. Volm, B.K. Meyer, K. Pressel, S. Nilsson, E.N. Mochov, P.G. Baranov. Appl. Phys. Lett., **65**, 8, 1033 (1994).
- [2] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlow, M. Burns. J. Appl. Phys. **76**, 1363 (1994).
- [3] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов. ФТТ **41**, 5, 822 (1999).
- [4] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова, С.А. Кукушкин, М.В. Меш, С.Д. Раевский, А.Л. Фрадков, В.А. Федирко. Письма в ЖТФ, **28**, 23, 45 (2002).
- [5] J.F. Muth, J.H. Lee, I.K. Shmagin, R.M. Kolbas, H.C. Casey, V.P. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars. Appl. Phys. Lett. **71**, 18, 2572 (1997).
- [6] Р.Н. Кютт, М.П. Щеглов, В.Ю. Давыдов, А.С. Усиков. ФТТ **46**, 2, 353 (2004).
- [7] 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).
- [8] S. Tripathy, S.J. Chua, P. Chen, Z.L. Miao. J. Appl. Phys. **92**, 3503 (2002).

- [9] D. Schikora, M. Hankeln, D.J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, F. Henneberger. *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
- [10] L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, J. Furthmuller, F. Bechstedt. *App. Phys. Lett.* **80**, 7, 1177 (2002).
- [11] Jin-Cheng Zheng, Hui-Qiong Wang, C.H.A. Huan, A.T.S. Wee. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5295 (2001).
- [12] С.Н. Гриняев, А.Н. Разжувалов. *ФТТ* **43**, 3, 529 (2001).
- [13] B.C. Lee, *J. Korean. Phys. Soc.* **35**, 6, 516 (1999).
- [14] Ming-Zhu Huang, W.Y. Ching. *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 8, 977 (1985).
- [15] Yong-Mian Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **48**, 7, 4335 (1993).
- [16] B. Monemar. *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).
- [17] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, I.B. Ortenburg. *Phys. Stat. Sol. (b)* **66**, 161 (1974).
- [18] M. Katsikini, E.C. Paloura, T.S. Cheng, C.T. Foxon. *J. Phys. IV France* **7**, C2-1129 (1997).
- [19] F. Tourtin, P. Armand, A. Ibanez, G. Tourillon. *Philippot. J. Phys. IV France* **7**, C2-975 (1997).
- [20] F. Martin, Ph. Idefonse, J.L. Hazemann, P.E. Mathe, Y. Noack, O. Grauby, D. Beziat, Ph. de Parseval. *J. Phys. IV France* **7**, C2-821 (1997).
- [21] I.Ya. Nikiforov, V.V. Ilyasov, N.Yu. Safontzeva. *J. Phys.: C* **7**, 6035 (1995).
- [22] В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров. *ФТТ* **45**, 5, 777 (2003).
- [23] Т.П. Жданова, В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. *ФТТ* **43**, 8, 1388 (2001).
- [24] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **44**, 15, 7787 (1991).
- [25] H.P. Maruska, J.J. Tietjen. *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [26] Y.F. Tsay, A. Vaidyanathan, S.S. Mitra. *Phys. Rev. B* **19**, 5422 (1979).
- [27] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz. *J. Appl. Phys.* **71**, 4933 (1992).
- [28] В.А. Фомичев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **31**, 6, 957 (1967).
- [29] M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **32**, 12, 7988 (1985).
- [30] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernander, A. Munoz, A. Mujica. *Phys. Rev. B* **62**, 24, 16612 (2000).