

# Электронная энергетическая структура и рентгеновские спектры широкозонных кристаллов AlN, BN и их твердых растворов $B_xAl_{1-x}N$

© 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 12 июля 2004 г.

В окончательной редакции 21 сентября 2004 г.)

Электронная энергетическая структура  $2H$ - и  $3C$ -кристаллов AlN и BN и их твердых растворов  $B_xAl_{1-x}N$  рассчитана методом локального когерентного потенциала с использованием кластерной версии МТ-приближения в рамках теории многократного рассеяния. Проведено сравнение особенностей электронной структуры  $2H$ -AlN с рентгеновскими эмиссионными  $K$ - и  $L$ -спектрами поглощения и эмиссии алюминия, азота. Дана интерпретация их особенностей. Изучены концентрационные зависимости ширины верхней подзоны валентной полосы и полосы запрещенных энергий в твердых растворах  $B_xAl_{1-x}N$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ). Показано существование переноса заряда от атомов алюминия к атомам азота, величина которого возрастает по мере легирования бором в обеих кристаллографических модификациях.

Несмотря на то что в последние годы опубликовано значительное число работ, посвященных изучению структурных, электронных и оптических свойств широкозонных полупроводниковых материалов, характеристики [1] и электронная природа их свойств даже для наиболее распространенных полупроводников до сих пор недостаточно изучены. Наибольший интерес представляют полупроводниковые материалы (AlN, GaN, InN, BN, SiC, алмаз и др.), широко применяемые для создания оптических и электронных устройств, в частности использующих коротковолновую люминесценцию, высокотемпературных лазерных диодов, полевых транзисторов и гетероструктур, оптических запоминающих устройств, ультрафиолетовых фотодетекторов [2–7] и т.п. Увеличение возможностей электронных устройств обычно достигается при использовании как твердых растворов полупроводников (которые могут существовать в виде вюрцитных ( $2H$ -политип), сфалеритных ( $3C$ -политип) или смешанных кристаллографических структур), так и сплавов, состоящих из чередующихся полупроводниковых слоев (сверхрешеток). Отличительной их чертой являются высокие значения спонтанной поляризации [7], приводящие к появлению сильных внутренних полей, заметно влияющих на оптические свойства, образование дефектов и электронный транспорт [8,9]. Изучение особенностей электронного энергетического спектра вюрцитных структур GaN/Ga $_{1-x}$ Al $_x$ N (0001) методами псевдопотенциала и матрицы рассеяния показало [10], что отмеченные электрические поля могут приводить к сдвигу резонансных энергий и формированию штарковской лестницы электронных состояний. Однако изучение особенностей энергетической структуры в системах пониженной размерности в большинстве случаев проводится на упрощенных моделях, так как использование зонных методов расчета затруднено [11–14]. В этой связи электронные свойства рассматриваемых систем, на наш взгляд, оказываются изученными недостаточно.

В твердых растворах BAlN и BGaN рассогласование параметров кристаллических решеток (составляющее для сфалерита 20.66% между AlN и BN и 23.97% между GaN и BN) может приводить к „спиноидальному“ распаду внутренних областей кристалла [15] и сопровождаться возникновением разупорядоченности структуры этих областей. Расчеты из первых принципов структурных и термодинамических свойств сфалеритных кристаллов  $B_xGa_{1-x}N$  и  $B_xAl_{1-x}N$  ( $x = 0–1$ ) с использованием метода псевдопотенциала DFT–LDA и так называемого венского *ab initio* моделирующего пакета программ VASP показали, что конфигурационно усредненное значение параметра решетки может отличаться от закона Вегарда на 9–11% [15]. В то же время объемный модуль сплавов BAlN и BGaN прямо пропорционально возрастает с увеличением концентрации бора в сплаве. Авторами работы [16] на основании самосогласованных расчетов полной энергии упорядоченных кубических структур  $(AlN)_n(BN)_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) с использованием метода LMTO–ASA показано, что, во-первых, зависимости объемного модуля упорядоченных кубических сплавов  $(AlN)_n(BN)_{4-n}$  от концентрации бора описываются степенной функцией (в том же интервале значений объемного модуля) и, во-вторых, отклонение значений параметра решетки от закона Вегарда не превышает 2%.

В работе [16] кроме оценок параметров решетки и объемного модуля упорядоченных сплавов  $(AlN)_n(C_2)_{4-n}$  и  $(AlN)_n(BN)_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) также изучены такие свойства, как зонная структура, энергия образования, ширина запрещенной полосы и стабильность сплавов, в сопоставлении с данными для неупорядоченных сплавов  $(AlN)_x(C_2)_{1-x}$  и  $Al_xB_{1-x}N$  и гетероструктуры  $(AlN)_x(C_2)_{1-x}/(AlN)_x(BN)_{1-x}$ . Повышенные положительные значения энергии образования упомянутых упорядоченных и неупорядоченных сплавов [16] (по сравнению с бинарными соединениями) трактуются авторами как энергетически неблагоприятные для AlN и

алмаза, AlN и BN с точки зрения приготовления из них сплавов, так как они отвечают их метастабильным состояниям. В частности, во-первых, энергия образования оказалась ниже для неупорядоченных сплавов (чем для упорядоченных), а во-вторых, ее величина более чем в 2 раза выше в сплавах AlN с алмазом по сравнению со сплавами AlN с BN. Последнее авторы [16] объясняют меньшей насыщенностью связи Al–C и повышенной насыщенностью связи C–N в  $(AlN)_n(C_2)_{4-n}$ . Пониженная и повышенная насыщенности связей, по мнению авторов [16], будут обуславливать зарядовую компенсацию и изменение донорных и акцепторных связей, которые определяют электростатическую энергию. Величина полюсы запрещенных энергий в сплаве  $(AlN)_x(C_2)_{1-x}$  и гетероструктуре  $(AlN)_x(C_2)_{1-x}/(AlN)_x(BN)_{1-x}$  зависит также от насыщенности связей [16]. Однако авторы не приводят данных о распределении плотностей электронных состояний (DOS) и ограничиваются представлением дисперсионных кривых зонной структуры, что затрудняет трактовку природы особенностей электронного энергетического спектра для экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектров (XES) и ближней структуры спектров поглощения (XANES) алюминия и азота, в частности, в нитриде алюминия.

Экспериментально XES и XANES алюминия и азота в бинарном AlN изучены Фомичевым [17], что позволило выявить доминирующие особенности энергетического спектра, а также оценить ширины запрещенной зоны (6.6 eV) и полюсы заполненных электронных состояний (9 eV). XES бора и азота в нитриде бора изучены в работах [18–23]. Эти исследования позволили оценить ширины валентной (15.3 eV) и запрещенной (4.5 eV) зон. Особый интерес представляет электронная структура в окрестности XANES в сплавах  $(AlN)_{1-x}(BN)_x$ , в которой могут наблюдаться селективные максимумы (аналогично их бинарным соединениям) [23,24]. К сожалению, данных о XES и XANES алюминия для сплавов BAlN в литературе нами не обнаружено.

Настоящая работа является продолжением публикаций, посвященных теоретическому исследованию электронной структуры широкозонных полупроводников [24–31] в рамках одного приближения. Ее цель состоит в исследовании особенностей тонкой структуры вершины валентной полюсы и области XANES, а также в изучении концентрационной зависимости ширины запрещенной энергии и модуля всестороннего сжатия в вюрцитных и сфалеритных кристаллах AlN и BN и их твердых растворах. Нами на основе большого кластера (более 250 атомов), погруженного в бесконечный кристалл, изучаются особенности энергетического спектра электронов в неупорядоченных сплавах  $(AlN)_{1-x}(BN)_x$  (в сопоставлении с данными для бинарных AlN и BN) в широком диапазоне концентрации бора. Расчеты электронной структуры позволяют дать интерпретацию природы тонкой структуры энергетического спектра кристаллов AlN и BN и их твердых растворов.

## 1. Метод и детали расчета

Электронная структура 2H- и 3C-кристаллов AlN и BN и систем  $(AlN)_{1-x}(BN)_x$  изучается с помощью кластерной версии приближения локального когерентного потенциала, описанного наиболее полно в работах [25–27]. Эффективный кристаллический потенциал определяется как сумма кулоновского, обменного и маделунговского потенциалов. Расчет кристаллического muffin–tin (MT) потенциала осуществляется для равновесного состояния с учетом экспериментальных параметров решеток бинарных кристаллов, полученных методом рентгеноструктурного анализа (XRD). Поскольку отклонение значений параметра решетки от закона Вегарда в сплавах BAlN может не превышать 2% [16], при расчете электронной структуры сплавов  $(AlN)_{1-x}(BN)_x$  нами использован закон Вегарда. При этом построении учитывались вклады в электронную плотность от соседних атомов и кулоновский потенциал 33 координационных сфер. Обменный потенциал строился в  $X_\alpha$ -приближении Слейтера с обменной поправкой  $\alpha = 2/3$ . Элементарная ячейка выбиралась в случае вюрцита в виде гексагональной призмы аналогично [28]. Решение радиального уравнения Шредингера осуществлялось для  $l = 0, 1, 2$  ( $d$ -состояния не учитывались) 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 атома в 33 координационных сферах,

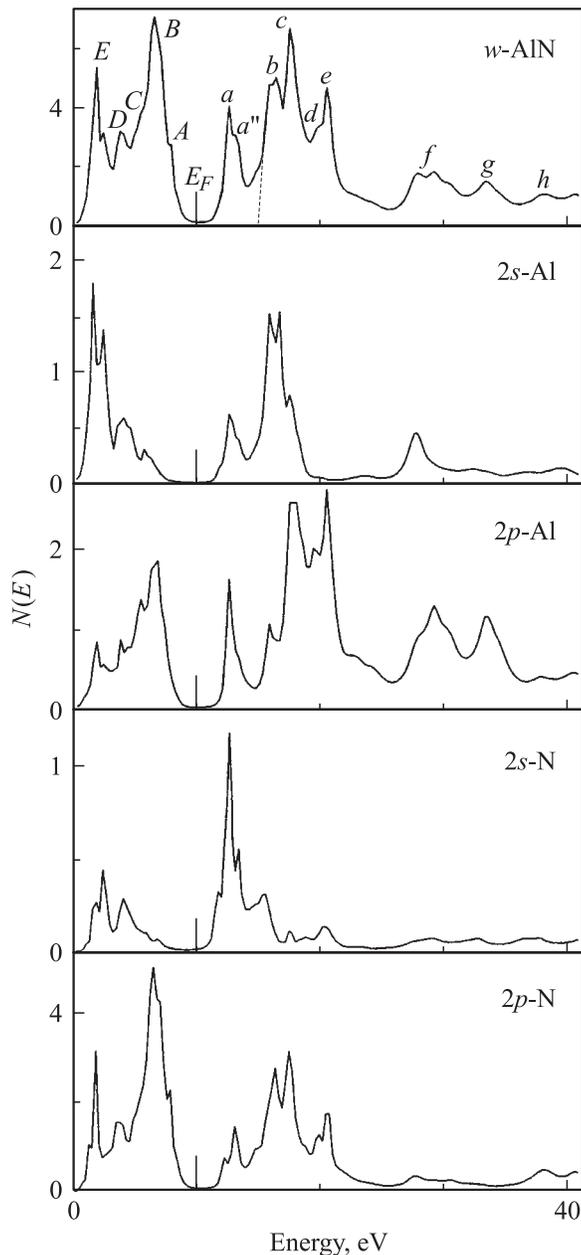
$$n_l^A(E) = \frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{ws}} [R_l^A(r, E)r]^2 dr \frac{\text{Im Tr } T_{LL'}^{A,00}(E)}{\text{Im } t_l^A(E)}, \quad (1)$$

где  $l$  — орбитальное квантовое число;  $R_l^A(r)$  — радиальные волновые функции атома сорта  $A$ ;  $T_{LL'}^{A,00}$  — матричный элемент оператора рассеяния,  $L = \{l, m\}$ . Полная плотность состояний (TDOS) электронов на элементарную ячейку для одной проекции спина определялась как сумма локальных плотностей состояний (LDOS) аналогично [29].

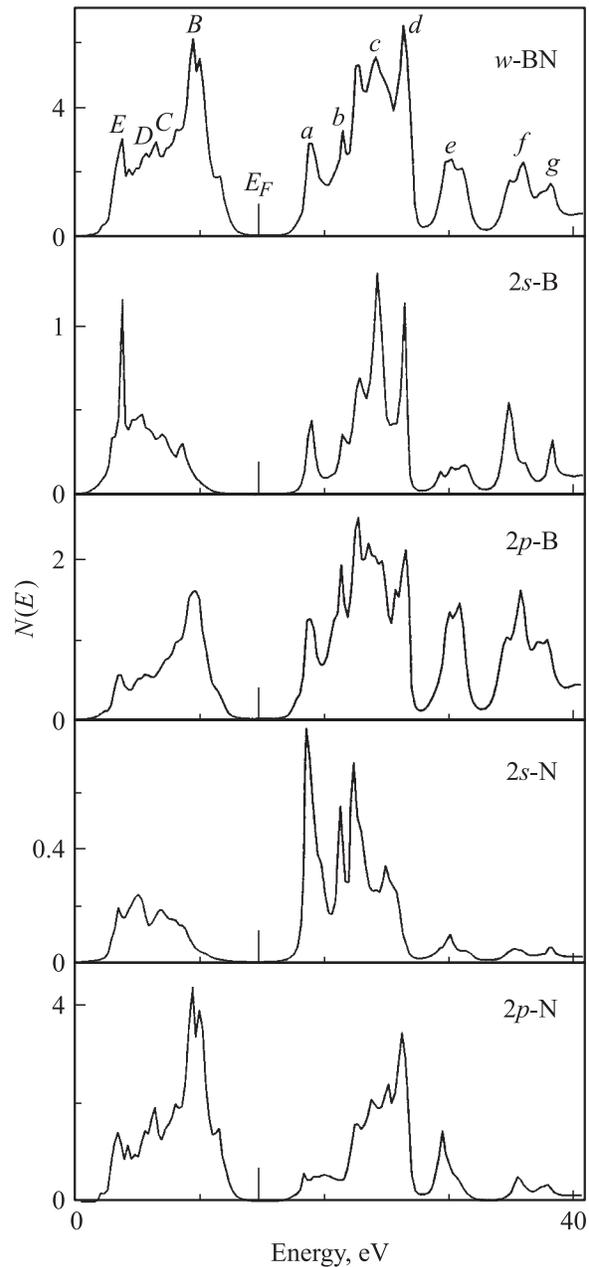
## 2. Результаты расчета и обсуждение

Расчет электронного энергетического спектра 2H- и 3C-кристаллов нитрида алюминия и бора, их сплавов и сопоставление с экспериментальными рентгеновскими эмиссионными спектрами валентных электронов и спектрами поглощения алюминия и азота в данных политипах показали, что их спектр представляет собой три группы полюс, разделенных широкими энергетическими щелями, как и в 2H- и 3C-кристаллах BN [28]. На рис. 1, 2 приведены PDOS и TDOS нитридов алюминия и бора в вюрцитной кристаллографической модификации. Они иллюстрируют особенности их энергетического спектра. Следует отметить наличие одних и тех же доминирующих особенностей на данных спектрах, которые присущи большинству бинарных полупроводников

ряда AlN, GaN, InN, BN, SiC, что позволяет дать им общую интерпретацию. В частности, пики максимальной интенсивности  $B$  и  $E$  (с энергиями 3.3 и 8.2 eV), наблюдаемые в кристалле  $w$ -AlN, могут трактоваться как основные состояния, относящиеся к так называемой верхней части валентной полосы (I VB). Остальные валентные электроны оказались ниже МТ-нуля (на рисунках не показаны). Они образуют другую часть валентной полосы — так называемую II VB-подзону, шириной которой составляет в случае  $w$ -AlN 5 eV [17]. На кривой TDOS пик  $B$  формируется вкладами  $2p$ -состояний азота и алюминия, а пик  $E$  обусловлен „смешиванием“  $s$ -,  $p$ -состояний алюминия с  $2p$ -состояниями азота.

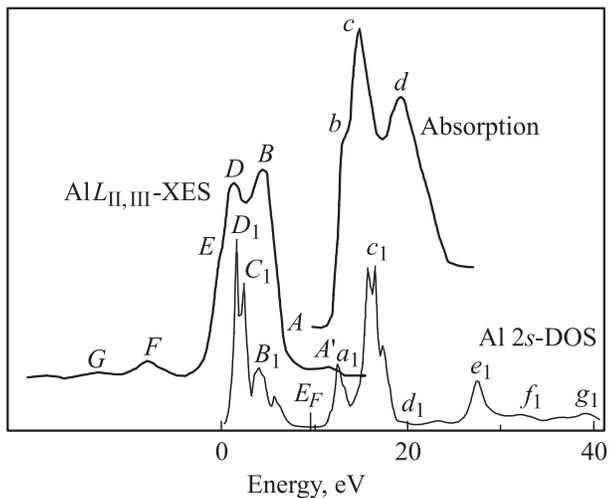


**Рис. 1.** Полная и локальные парциальные плотности состояний на один атом алюминия и азота в  $w$ -AlN.

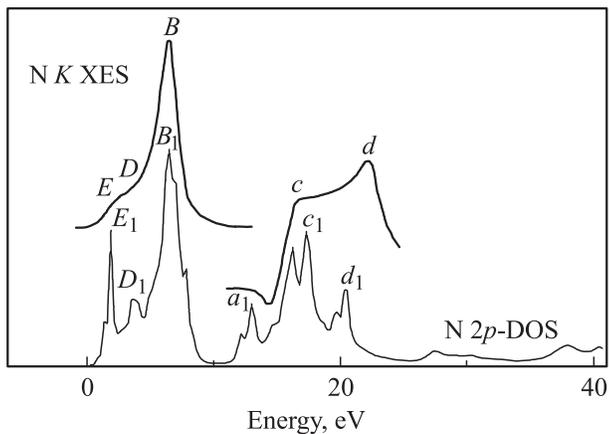


**Рис. 2.** Полная и локальные парциальные плотности состояний на один атом бора и азота в  $w$ -BN.

Следует обратить внимание на особенность  $A$ , формируемую в основном  $2p$ -состояниями азота и в меньшей степени  $2p$ -состояниями алюминия. Нами ранее [24,28] обсуждалась природа аналогичного коротковолнового наплыва в эмиссионных  $K$ -полосах азота и кристаллах нитрида бора, причиной появления которого может служить формирование „внешней“ коллективизированной полосы. Коротковолновый наплыв присутствует и на экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектрах (XPS) [32] и эмиссионных  $K$ -полосах азота XES [33], на что ранее не обращали должного внимания. Мы полагаем, что представления о „внешней“ кол-



**Рис. 3.** Экспериментальная рентгеновская  $L_{II,III}$ -полоса испускания алюминия, Al  $L_{II,III}$ -спектр квантового выхода (Absorption) [17] и локальные парциальные плотности  $2s$ -состояний алюминия (результаты наших расчетов) для вюрцитоподобного AlN.



**Рис. 4.**  $K$ -полоса испускания азота (N  $K$  XES), N  $K$ -спектр квантового выхода [17] и локальные парциальные плотности  $2p$ -состояний азота (результаты наших расчетов) для вюрцитоподобного AlN.

лективизированной полосе, высказанные первоначально для нитридов переходных металлов [33], могут быть распределены на нитриды непереходных металлов, в частности на широкозонные полупроводники ряда AlN, GaN, InN, BN. Как уже отмечалось, наиболее интенсивный пик  $B$  определяется в основном  $p$ -состояниями алюминия и азота. Пики  $D$  и  $E$  на кривой TDOS кристалла  $w$ -AlN формируются смешиванием  $2s$ -,  $2p$ -состояний азота и алюминия и характеризуются некоторым средним значением 5.1 eV энергии химической связи данного состояния. Наконец, особенность  $C$  обусловлена  $2p$ -состояниями азота и алюминия и наблюдается на экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектрах алюминия в  $w$ -AlN [17]. Сопоставление по-

лученных нами электронных энергетических спектров с ранее опубликованными экспериментальными [17] и теоретическими данными [34] показывает, что на кривых TDOS выявлены новые, ранее не наблюдавшиеся или не интерпретированные особенности  $A_1$  и  $C_1$  (рис. 3).

Сравнение представленных в табл. 1 данных об энергетических ширинах подзон валентной полосы и полосы запрещенных энергий показывает удовлетворительное согласие наших результатов с известными ранее. Обращает на себя внимание тот факт, что ширина подзон I VB в  $w$ -AlN и  $c$ -AlN оказывается меньше соответственно на 3 и 5.3 eV, чем аналогичная подзона в кристаллах  $w$ -BN и  $c$ -BN.

Структура подзоны I VB валентной полосы в кристаллах нитрида алюминия формируется в основном DOS  $2p$ -электронов атомов алюминия и азота, что иллюстрируют данные расчетов TDOS и PDOS, представленные на рис. 1. Особенности электронной структуры валентной зоны  $2H$ -кристаллов AlN обсуждаются в сравнении с рентгеновскими спектрами эмиссии алюминия и азота (рис. 3, 4). Для данного типа кристалла характерна широкая подзона I VB, формируемая не только  $2p$ -состояниями азота и алюминия, как это имело место в  $w$ -BN, но и  $2s$ -состояниями алюминия, вклад которых значителен при формировании низкоэнергетического пика  $E$ . Сопоставление рентгеновских эмиссионных спектров с теоретическими значениями PDOS и LDOS алюминия в кристалле  $w$ -AlN позволяет отметить, что ширина подзоны I VB по теоретическим (8.6 eV) и экспери-

**Таблица 1.** Сравнение экспериментальных и теоретических ширин подзон (в eV) валентной и запрещенных зон кристаллов AlN и BN и их твердых растворов  $(AlN)_{1-x}(BN)_x$

Фаза	Литературная ссылка	VB	II VB	I VB	$E_g$
$c$ -AlN	[16]	—	—	—	3.47–4.9
$c$ - $B_{0.25}Al_{0.75}N$	Наст. раб.	—	—	5.8	3.4
	[16]	—	—	—	3.45
$c$ - $B_{0.5}Al_{0.5}N$	Наст. раб.	—	—	4.8	4.4
	[16]	—	—	—	3.64
$c$ - $B_{0.75}Al_{0.25}N$	Наст. раб.	—	—	8.9	4.9
	[16]	—	—	—	4.05
$c$ -BN	Наст. раб.	—	—	11.1	5.7
	[18]	20.2	5.2	16.1	4.6
	[16]	—	—	—	4.7
$w$ -BN	[28]	—	—	15.9	5.2
	[35]	21.0	6.2	11.76	5.81
	Наст. раб.	—	8	11.6	5.5
$w$ - $B_{0.25}Al_{0.75}N$	Наст. раб.	—	—	8.9	3.5
	Наст. раб.	—	—	9.9	3.7
$w$ - $B_{0.75}Al_{0.25}N$	Наст. раб.	—	—	9.9	4.1
	[36]	—	—	—	3.8 > 5
$w$ -AlN	[37]	—	—	—	6.2
	Наст. раб.	—	—	8.6	3.2
	[17]	14.0	5.0	$\geq 9.0$	$\leq 6.6$

ментальным данным (9 eV) [17] практически одинакова; энергетическое расстояние между основными пиками  $B$  и  $D$  составляет 2.9 eV (наш расчет) и оказывается близким к экспериментальному значению 3.1 eV [17]. Наблюдаемое расхождение на 0.2 eV, на наш взгляд, обусловлено тем, что выявленные при теоретическом расчете особенности  $C_1$  и  $D_1$  энергетического спектра не фиксировались экспериментально из-за ограниченной разрешающей способности используемой аппаратуры (0.7 eV) [17] и проявлялись на эмиссионном спектре в виде обобщенного пика  $D$ . Мы полагаем, что  $s$ -состояния алюминия формируют в основном особенность  $D$ , а  $d$ -состояния могут определять пик  $B$  с большей энергией.

Анализ рис. 4 позволяет выявить природу некоторых особенностей эмиссионной  $K$ -полосы азота в кристалле  $w$ -AlN. В частности, энергетическое положение пиков  $B$  и  $E$  на экспериментальной эмиссионной  $N$   $K$ -полосе совпадает с расчетным. Становится понятным природа наплыва  $D$  на  $N$   $K$  XES. На наш взгляд, эта особенность обусловлена резонансным взаимодействием  $2s$ -,  $2p$ -состояний азота и алюминия (рис. 1), что служит причиной формирования пика  $D_1$ .

Следует отметить, что наибольшая локализация электронных состояний (пики  $B$  и  $E$ ) соответствует энергиям связи 2.1 и 7 eV, что может служить проявлением ковалентности связи в кристалле  $w$ -AlN. Интересным представляется установленный перенос электронного заряда от атомов алюминия к атомам азота, величина которого возрастает по мере легирования бором в обеих кристаллографических модификациях.

Электронная энергетическая структура в окрестности XANES в  $2H$ - и  $3C$ -кристаллах AlN, как следует из наших расчетов, формируется не только свободными  $2p$ -состояниями атомов бора (как это имело место в нитриде бора [28]), но и  $2s$ -состояниями атомов азота с существенным вкладом  $2s$ -состояний алюминия. Энергетический спектр в окрестности XANES  $w$ -AlN, на наш взгляд, согласуется с общепризнанной трактовкой ближней тонкой структуры, определяемой (по аналогии с  $2H$ -BN) узкой  $\pi$ -зоной и двумя широкими  $\sigma$ -зонами свободных состояний, слабо перекрывающимися с высокоэнергетическим хвостом  $\pi$ -зоны [38]. При сопоставлении результатов наших расчетов с экспериментальными спектрами поглощения алюминия и азота [17], представленными на рис. 3 и 4, делалось предположение, что дно зоны проводимости в кристалле  $w$ -AlN является общим для обоих компонент соединения и определяется положением  $L$ -края поглощения алюминия и  $K$ -края поглощения азота. Сопоставление LDOS азота с  $K$ -спектром квантового выхода показывает, что энергетические расстояния между основными пиками  $c$  и  $d$ , полученные в нашем расчете (4.8 eV) и эксперименте (5.2 eV), практически совпадают, что дает основание для интерпретации некоторых особенностей структуры в окрестности XANES в кристалле  $w$ -AlN.

Особый интерес представляет пик  $a_1$  (рис. 3), который по аналогии с селективным максимумом в кристаллах нитрида бора [23] можно было бы рассматривать в качестве узкого квазиизолированного уровня. С одной стороны, его энергетическое положение совпадает с положением пика  $A'$  на  $L_{II,III}$ -эмиссионном спектре алюминия в  $w$ -AlN, что позволяет объяснить природу возникновения пика  $A'$  как результат реэмиссии электронов с возбужденного  $3p$ -уровня на вакансию в  $L$ -оболочке алюминия, которая создается вследствие электронной

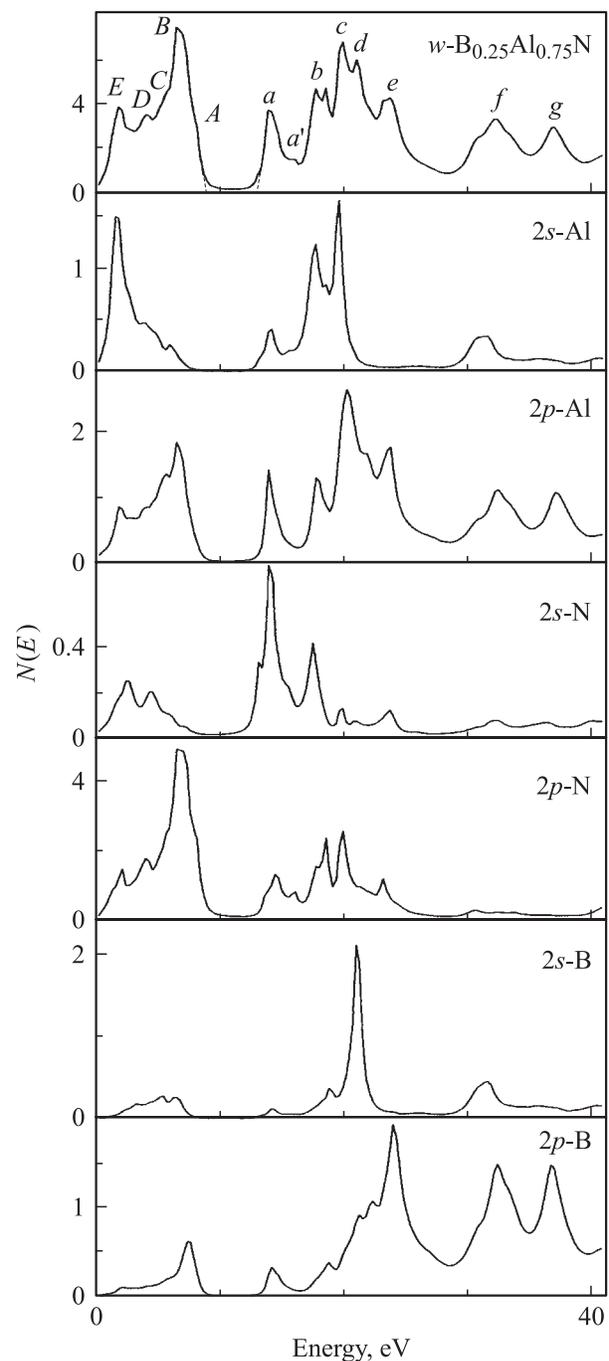
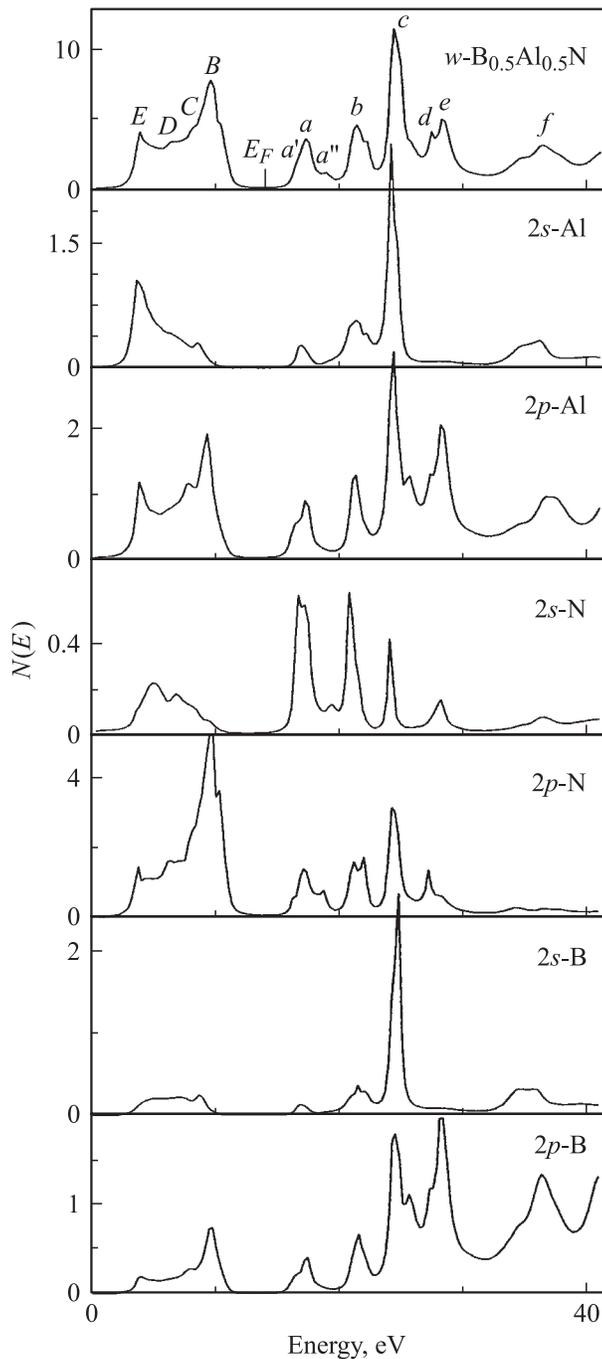


Рис. 5. Полная и локальные парциальные плотности состояний на один атом алюминия, бора и азота в  $w$ -B<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N.



**Рис. 6.** Полная и локальные парциальные плотности состояний на один атом бора, алюминия и азота в  $w\text{-B}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ .

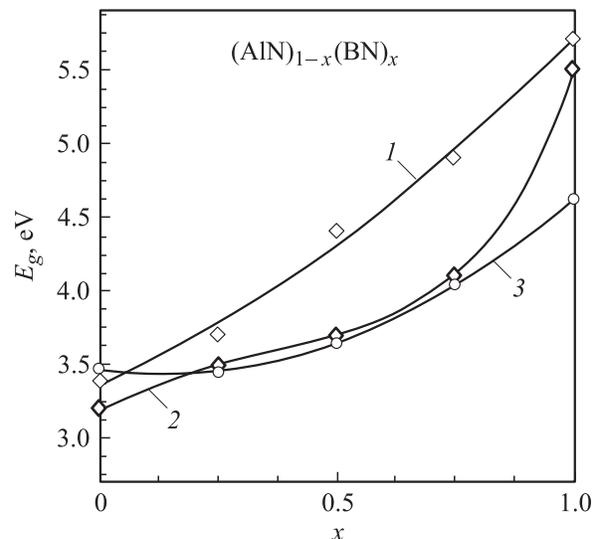
бомбардировки. С другой стороны, если предположить, что пик  $a_1$  лежит внутри полосы запрещенных энергий, то теоретическое значение ширины запрещенной зоны может составить 5.5 eV.

Результаты расчетов полной и локальных парциальных плотностей состояний электронов атомов в твердых растворах  $(\text{AlN})_{1-x}(\text{BN})_x$  ( $x = 0.25, 0.5$ ) представлены на рис. 5, 6. Сопоставление кривой TDOS  $(\text{AlN})_{1-x}(\text{BN})_x$  с аналогичной для бинарных систем показывает, что

при замещении алюминия бором в тройном сплаве сохраняются особенности, присущие рассмотренным выше бинарным системам. Однако интенсивность пика  $E$  в ряду  $w\text{-AlN}-(\text{AlN})_{1-x}(\text{BN})_x-w\text{-BN}$  уменьшается почти в 2 раза, что свидетельствует о делокализации данного состояния. Указанное уменьшение сопровождается формированием широкой гибридной валентной полосы. При этом наблюдается перенос заряда с атомов бора и алюминия на атом азота, что обеспечивает  $sp^3$ -гибридизацию связей атома азота, а также повышение плотности состояний в высокоэнергетической области вершины валентной полосы. Последнее, возможно, приведет к возрастанию химической активности сплава  $\text{BAlN}$  и внесит определенный вклад в формирование особенности  $A$  на кривой TDOS.

Как следует из табл. 1, расчетные значения ширины подзоны I VB и полосы запрещенных энергий сплавов  $(\text{AlN})_{1-x}(\text{BN})_x$  удовлетворительно согласуются с опубликованными данными. Характер изменения ширины щели между вершиной валентной полосы и дном зоны проводимости в зависимости от содержания нитрида бора в сплаве иллюстрируется рис. 7. Следует отметить, что в ряду  $\text{AlN}-(\text{AlN})_{1-x}(\text{BN})_x-\text{BN}$  наблюдается возрастание величины  $E_g$ , что согласуется с данными расчета LDA [16] для кубических нитридов  $\text{BAlN}$ . Можно предположить, что существование подобной зависимости для более широкого класса полупроводников окажется востребованным при создании новых сверхрешеток для опто- и микроэлектроники.

Значения модуля  $B_0$  для кубических и вюрцитных кристаллов  $\text{AlN}$  и  $\text{BN}$  и их твердых растворов, рассчитанные в настоящей работе с использованием эмпирической формулы Коэна [39,40], приведены в табл. 2 в сравнении с теоретическими и экспериментальными



**Рис. 7.** Ширина запрещенной зоны твердых растворов  $(\text{AlN})_{1-x}(\text{BN})_x$  в кубической (1, 3) и вюрцитной (2) кристаллографических модификациях. 1, 2 — расчет по данным настоящей работы, 3 — LDA [16].

**Таблица 2.** Значения модуля всестороннего сжатия  $B_0$  для длины связи  $d$  в кристаллах AlN, BN и сплавах  $(\text{AlN})_n(\text{BN})_{1-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) в различных структурах

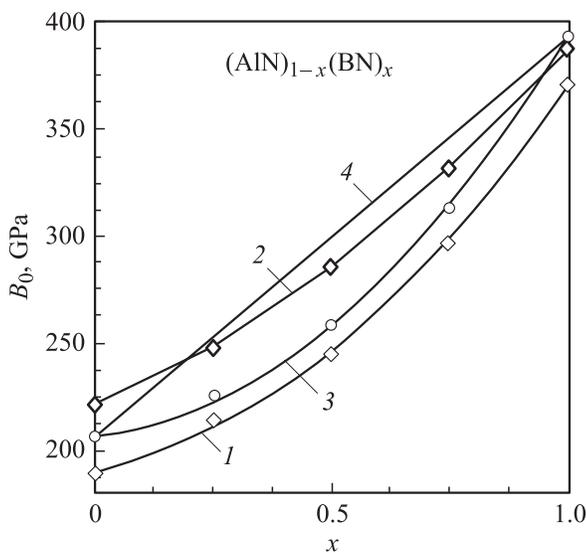
	Кубическая фаза			Вюрцитная фаза		
	$B_0$ , GPa (наст. раб.)	$d$ , Å (наст. раб.)	$B_0$ , GPa [16]	$B_0$ , GPa (наст. раб.)	$d$ , Å (наст. раб.)	$B_0$ , GPa (эксперимент)
AlN	189	1.896	205	221	3.498	$208 \pm 60$ [41]
	—	—	209 [15]	—	—	—
$(\text{AlN})_3(\text{BN})_1$	214	1.828	225	247	3.392	—
$(\text{AlN})_1(\text{BN})_1$	245	1.760	257	285	3.253	—
$(\text{AlN})_1(\text{BN})_3$	296	1.668	312	331	3.118	—
BN	370	1.565	392	387	2.982	390 [35]
			370 [35]	—	—	—
			386 [15]	—	—	—

данными. Обращает на себя внимание тот факт, что расхождение между нашими данными (и результатами расчета LDA [16]) и экспериментом не превышает 8% как для кубических, так и вюрцитных кристаллов [35,41]. Характер изменения модуля  $B_0$  в зависимости от содержания нитрида алюминия как для кубических, так и для вюрцитных кристаллов иллюстрируется рис. 8 и соответствует изменению длины связи в данных растворах.

Таким образом, в настоящей работе показано, что электронная энергетическая структура  $w$ -AlN и  $c$ -AlN наряду с различиями имеет общие закономерности, которые проявляются в наличии на кривой TDOS типичных для AlN особенностей, в частности пиков  $B$  и  $E$ , характеризующих основные состояния азота и алюминия в кристалле. Предложенная интерпретация известных основных и впервые обнаруженных особенностей на кривой TDOS  $w$ -AlN не противоречит эксперименталь-

ным данным и объясняет природу их формирования. Присутствие коротковолнового наплыва  $A$  на экспериментальных рентгеновских спектрах эмиссии бора и азота и теоретических спектрах электронов  $2p$ -симметрии в кристаллах нитридов бора и алюминия свидетельствует об общем характере формирования высокоэнергетических особенностей, в частности так называемой „внешней“ коллективизированной полосы, не только у нитридов переходных металлов, но и у более широкого класса нитридов, включая рассмотренные кристаллы и сплавы.

Наличие селективного максимума  $a_1$  на теоретической кривой TDOS  $w$ -AlN можно интерпретировать как квазиизолированный уровень, условно лежащий в запрещенной зоне, что объясняет природу особенности  $A'$  на рентгеновских эмиссионных Al  $L_{II,III}$ -спектрах как возбуждение  $1s$ -электрона Al на свободную  $2p$ -орбиталь алюминия. В кубическом нитриде алюминия подобного селективного максимума не наблюдается. На кривой TDOS сплавов  $B_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  подобный пик присутствует, что, возможно, связано с наличием аналогичного пика в  $w$ -BN. Для кубических  $c$ -AlN,  $c$ -BN и сплавов на их основе подобный селективный максимум отсутствует, что, очевидно, приведет к различию электронных и оптических свойств разных кристаллографических модификаций рассматриваемых нитридов.

**Рис. 8.** Модуль всестороннего сжатия  $B_0$  твердых растворов  $(\text{AlN})_{1-x}(\text{BN})_x$  в кубической (1, 3) и вюрцитной (2, 4) кристаллографических модификациях. 1, 2 — расчет по данным настоящей работы, 3 — LDA [16], 4 — VASD (для  $T = 1100$  K) [35].

## Список литературы

- [1] С.Ю. Давыдов. ФТП **36**, 1, 45 (2002).
- [2] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов. ФТТ **41**, 5, 822 (1999).
- [3] В.В. Бельков, Ю.В. Жилиев, Г.Н. Мосина, С.Д. Раевский, Л.М. Сорокин, М.П. Щеглов. ФТТ **42**, 9, 1563 (2000).
- [4] Jian Chen, Zachary H. Levine, John W. Wilkins. Appl. Phys. Lett. **66**, 9, 1129 (1995).
- [5] G. Steude, T. Christmann, B.K. Meyer, A. Goeldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano, I. Akasaki. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.26 (1999).
- [6] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова, С.А. Кукушкин, М.В. Мещ, С.Д. Раевский, А.Л. Фрадков, В.А. Федирко. Письма в ЖТФ **28**, 23, 44 (2002).

- [7] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **56**, 16, R10 024 (1997).
- [8] S.-H. Park, S.-L. Chuang. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3, 339 (1998).
- [9] R. Oberhuber, G. Zandler, P. Vogl. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 6, 818 (1998).
- [10] С.Н. Гриняев, А.Н. Разжувалов. *ФТТ* **43**, 3, 529 (2001).
- [11] М. Херман. Полупроводниковые сверхрешетки. Мир, М. (1989). 240 с.
- [12] P.M. Petroff, J. Gaines, M. Tsuchiya, R. Simes, L. Coldren, H. Kroemer, J. English, A.C. Gossard. *J. Cryst. Growth* **95**, 260 (1989).
- [13] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан. *Письма в ЖТФ* **26**, 1, 38 (2000).
- [14] Н.В. Ткач, И.В. Пронишин, А.М. Маханец. *ФТТ* **40**, 3, 557 (1998).
- [15] L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, J. Furthmuller, F. Bechstedt. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 7, 1177 (2002).
- [16] Jin-Cheng Zheng, Hui-Qiong Wang, С.Н.А. Huan, A.T.S. Wee. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 5295 (2001).
- [17] В.А. Фомичев. *ФТТ* **10**, 3, 763 (1968).
- [18] В.А. Фомичев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **31**, 6, 957 (1967).
- [19] В.А. Фомичев. *ФТТ* **9**, 11, 3167 (1967).
- [20] В.А. Фомичев. *ФТТ* **13**, 3, 907 (1971).
- [21] V.A. Fomichev, N.A. Rumsh. *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 153 (1972).
- [22] В.А. Фомичев, Т.М. Зимкина, И.И. Ляховская. *ФТТ* **12**, 1, 156 (1970).
- [23] A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima, K. Ega. *Phys. Rev. B* **55**, 4, 2073 (1997).
- [24] В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. *ФТТ* **43**, 2, 233 (2001).
- [25] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. *ФТТ* **36**, 2, 451 (1994).
- [26] V.V. Ilyasov, I.Ya. Nikiforov, N.Yu. Safontzeva. *Phys. Stat. Sol. (b)* **185**, 171 (1994).
- [27] I.Ya. Nikiforov, V.V. Ilyasov, N.Yu. Safontzeva. *J. Phys. C* **7**, 6035 (1995).
- [28] В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров. *ФТТ* **45**, 5, 777 (2003).
- [29] Т.П. Жданова, В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. *ФТТ* **43**, 8, 1388 (2001).
- [30] Т.П. Жданова, В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. *ЖСХ* **39**, 6, 1083 (1998).
- [31] Т.П. Жданова, В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. *ЖСХ* **41**, 6, 1149 (2000).
- [32] В.П. Елютин, И.В. Блинов, И.И. Горюнова, А.В. Иванов, Ю.Н. Пархоменко. *Неорган. материалы* **26**, 5, 978 (1990).
- [33] И.Н. Францевич, Е.А. Жураковский, Н.Н. Василенко. *ДАН СССР* **198**, 5, 1066 (1971).
- [34] Ming Zhu Huang, W.Y. Ching. *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 8, 977 (1985).
- [35] Yong Nian Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **44**, 15, 7787 (1991).
- [36] Г.В. Самсонов. Неметаллические нитриды. *Металлургия*, М. (1965). 265 с.
- [37] W.M. Yim, F.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenburg, S.L. Gilbert. *J. Appl. Phys.* **44**, 292 (1973).
- [38] А.С. Виноградов, С.В. Некипелов, А.А. Павлычев. *ФТТ* **33**, 3, 896 (1991).
- [39] M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **32**, 12, 7988 (1985).
- [40] M.L. Cohen. *Science* **261**, 307 (1993).
- [41] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura. *Phys. Rev. B* **45**, 10 123 (1992).