

03,07,11

Влияние давления и механического напряжения на электронные свойства AlN и GaN

© В.Н. Брудный¹, А.В. Кособуцкий², Н.Г. Колин³¹ Томский государственный университет,
Томск, Россия² Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия³ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова (Обнинский филиал),
Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2010 г.

В окончательной редакции 7 июля 2010 г.)

На основе расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности рассмотрены фундаментальные свойства соединений AlN и GaN со структурой вюрцита под действием внешнего гидростатического давления, одноосного механического напряжения σ_{\parallel} вдоль гексагональной оси и двухосного механического напряжения σ_{\perp} в плоскости основания элементарной ячейки. Получены давления фазовых переходов из структур вюрцита и сфалерита в структуру каменной соли, исследовано поведение структурных параметров, межзонных переходов и положения уровня зарядовой нейтральности. Рассчитаны коэффициенты давления ширины запрещенной зоны: $\partial E_g/\partial p = 40.9$, $-\partial E_g/\partial \sigma_{\parallel} = -4.2$, $-\partial E_g/\partial \sigma_{\perp} = 45.2$ meV/GPa для AlN и $\partial E_g/\partial p = 33.0$, $-\partial E_g/\partial \sigma_{\parallel} = 23.6$, $-\partial E_g/\partial \sigma_{\perp} = 9.6$ meV/GPa для GaN. Коэффициенты давления уровня зарядовой нейтральности практически во всех случаях существенно меньше соответствующих данных для E_g .

Работа выполнена при поддержке проекта МНТЦ № 3870 и программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ 2009–2010 гг. (№ 2.1.1/1230), Минобрнауки РФ, договор 13.G25.31.0042 постановление № 218 правительства РФ.

1. Введение

Нитридные соединения группы A^3N ($A = B, Al, Ga, In$) и их твердые растворы привлекают большое внимание как перспективные материалы оптоэлектроники, СВЧ-, высокотемпературной и высокоэнергетической электроники, а также как материалы, перспективные для изготовления детекторов ядерного излучения. При этом современная опто- и микроэлектроника базируется на использовании тонких эпитаксиальных пленок нитридов, выращенных на подложках из Al_2O_3 , SiC и других материалов, постоянные решетки которых существенно отличаются от постоянных решеток нитридов. Рассогласование постоянных решеток является первичным фактором, обуславливающим появление сжимающих или растягивающих механических напряжений в пленках. Добавочные двухосные и гидростатические напряжения возникают из-за разности коэффициентов теплового расширения подложки и пленки, а также вследствие наличия ростовых дефектов структуры и дефекторов, формируемых в кристаллах A^3N в условиях пластической деформации или жесткого радиационного воздействия. Под влиянием приложенного механического напряжения структурные параметры решетки и электронные свойства нитридов существенно меняются, и это следует учитывать при разработке различных приборов. Поэтому исследования влияния механических напряжений на структурные, упругие и электронные параметры соеди-

нений A^3N представляют большой интерес. Такие исследования стимулируются также возможностью практического использования свойств механически напряженных материалов. Так, недавно показаны перспективность применения гетероструктур AlGaN/GaN для изготовления сенсоров давления и температуры [1] и возможность управления поляризацией излучения квантовых точек GaN/AlN с помощью одноосного механического напряжения [2].

Исследованию свойств соединений A^3N под давлением посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ. Однако основной акцент делается на изучении влияния гидростатического давления, тогда как в ряде случаев более важным является как раз рассмотрение анизотропных механических напряжений. С целью получения дополнительных данных в настоящей работе исследовано влияние на структурные параметры решетки, длины валентных связей и энергии зонной структуры AlN и GaN со структурой вюрцита следующих факторов: 1) внешнего гидростатического давления; 2) одноосного напряжения растяжения/сжатия вдоль гексагональной оси c при учете релаксации кристаллической решетки вдоль оси a ; 3) двухосного напряжения растяжения/сжатия в плоскости основания элементарной ячейки (0001) при учете релаксации кристаллической решетки вдоль оси c . Получен согласованный набор данных по давлениям фазового перехода, величинам структурных параметров, межзонных переходов, положению уровня

зарядовой нейтральности; вычислены соответствующие коэффициенты давления.

2. Метод расчета

Результаты описанных в настоящей работе исследований были получены на основе расчетов из первых принципов методом функционала плотности (DFT–LDA) с использованием базиса плоских волн и псевдопотенциалов, реализованным в программном пакете Abinit [3]. Для описания элементов Ga, Al и N были выбраны псевдопотенциалы Труллера–Мартинса [4]. Помимо внешних *s*- и *p*-электронов атомов Ga и Al в наших расчетах явно учитывались также и *3d*-электроны Ga. Предварительно выполненные расчеты показали, что включение *3d*-состояний Ga в число валентных имеет существенное значение для более точного теоретического описания структурных параметров GaN. Однако в силу локализованного характера *3d*-состояний Ga их явный учет накладывает повышенные требования на параметры расчета. Для более точного вычисления полной энергии и связанных с ней величин энергия обрезки плоских волн E_{cut} была поднята до 140 Ry для GaN и до 90 Ry для AlN. Тестовые расчеты показали, что при данном значении E_{cut} полная энергия кристалла сходится в пределах 3 meV на атом.

Для оптимизации кристаллической структуры при нормальных условиях и под давлением использовался алгоритм минимизации BFGS при заданных значениях компонент тензора напряжений σ_{ij} . В работе рассматривались сохраняющие гексагональную симметрию напряжения и отвечающие им деформации решетки. Гидростатическому давлению соответствует равенство значений диагональных компонент тензора напряжений: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p$. Для моделирования действия механического напряжения вдоль гексагональной оси *c* диагональные компоненты тензора σ_{ij} задавались в виде $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$, $\sigma_{zz} = \sigma_{\parallel}$. Соответственно напряжение в базальной плоскости элементарной ячейки, перпендикулярной оси *c*, задавалось в виде $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{\perp}$, $\sigma_{zz} = 0$. Недиагональные компоненты σ_{xy} , σ_{xz} , σ_{yz} , отвечающие напряжению сдвига, во всех случаях были положены равными нулю. При расчетах давлений фазовых переходов влияние изотропного давления исследовалось до предельного значения $p = 100$ GPa. При рассмотрении одноосного и двухосного напряжений мы ограничились значениями σ_{\parallel} , $\sigma_{\perp} = \pm 6$ Gpa, достаточными для получения информации об изменении структурных и электронных параметров и определения соответствующих коэффициентов давления.

Известно, что результаты расчетов компонент тензора напряжений чувствительны к числу специальных точек или плотности *k*-сетки, которые используются для интегрирования по зоне Бриллюэна. Поэтому для более точных вычислений в случае структуры вюрцита мы использовали смещенную вдоль оси k_z в обратном

пространстве плотную сетку $8 \times 8 \times 5$ (30 специальных точек в неприводимой части зоны Бриллюэна) и сетку $6 \times 6 \times 6$ для кристаллов со структурами сфалерита и каменной соли (28 специальных точек). Метод расчета положения уровня зарядовой нейтральности описан отдельно в подразделе 3.2.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные и упругие свойства. Как известно, при нормальном давлении предпочтительной для нитридов A^3N ($A = Al, Ga, In$) является структура вюрцита, а при повышении давления происходит фазовый переход в структуру NaCl, которой соответствуют более высокие координационные числа [5,6]. Структура вюрцита характеризуется тремя независимыми параметрами: постоянными решетки *a*, *c* и внутренним параметром *u*, который определяет относительное смещение подрешеток атомов разного сорта вдоль гексагональной оси *c*. В идеальной структуре вюрцита каждый атом одного сорта окружен четырьмя атомами другого сорта, расположенными в вершинах тетраэдра, при этом отношение $\gamma = c/a$ составляет $\sqrt{8/3} = 1.633$, тогда как $u = 0.375$. В реальных вюрцитных соединениях наблюдается отклонение от идеальной тетраэдрической координации. Выполненная оптимизация структурных параметров исследуемых соединений в ненагруженном состоянии дала теоретические значения *a*, *c* и *u*, отличающиеся от данных рентгеноструктурного анализа [7] в пределах всего лишь 0.3% (табл. 1). Такая близость теории и эксперимента представляет возможность провести моделирование зависимости структурных параметров AlN и GaN от давления на высоком уровне точности.

В настоящее время существует большой разброс экспериментальных данных по величине давления фазового перехода нитридов в структуру NaCl. Для определения границ расчетов на первом этапе были выполнены вычисления зависимости энтальпии от давления $H(p)$ для конкурирующих структур трех типов — вюрцита (*wz*), сфалерита (*zb*) и каменной соли (*rs*). Сравнение зависимостей $H(p)$ показывает, что при повышении давления кривая энтальпии структуры NaCl опускается ниже кривых энтальпии структур вюрцита и сфалерита,

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные структурные параметры AlN и GaN при нормальном давлении

Кристалл	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	γ	<i>u</i>	
AlN	Наст. раб.	3.100	4.964	1.601	0.3818
	Эксперимент [7]	3.110	4.980	1.601	0.3821
GaN	Наст. раб.	3.182	5.189	1.631	0.3763
	Эксперимент [7]	3.190	5.189	1.627	0.377

что соответствует фазовому переходу в структуру NaCl. Определенные давления p_t фазового перехода $wz \rightarrow rs$ имеют значения 9.4 GPa (AlN) и 44.0 GPa (GaN). Поскольку кривая $H(p)$ для $zb-A^3N$ лежит по энергии немного выше по сравнению с $wz-A^3N$, давления фазового перехода из структуры сфалерита в структуру каменной соли $zb \rightarrow rs$ несколько ниже: 7.4 GPa (AlN) и 43.1 GPa (GaN). По результатам большинства источников переход $wz \rightarrow rs$ происходит при давлениях в диапазоне $\sim 10-20$ GPa (AlN) и $\sim 40-50$ GPa (GaN). Полученные нами значения p_t близки к данным комбинационного рассеяния (КР) и рентгеноструктурного анализа 14 GPa [8] для AlN и 42 [9], 47 GPa [10] для GaN. При этом по сравнению с результатами [8] наши данные выглядят заметно заниженными. Однако в недавней работе [11] для AlN методами КР было обнаружено, что активные в КР-спектре колебательные моды A_1 и E_2 , характерные для кристалла с решеткой вюрцита, исчезают в интервале 9–12 GPa. Следовательно, нижняя граница экспериментального диапазона давлений фазового перехода для AlN находится на уровне 9 GPa, что хорошо согласуется с нашими результатами. Таким образом, расчеты подтверждают наибольшую устойчивость структуры GaN относительно гидростатического сжатия.

Сопротивление материала внешним механическим воздействиям определяется упругими постоянными кристалла C_{ij} . Большинство теоретических исследований упругих свойств кристаллов основывается на вычислении энергии деформации или на использовании обобщенного закона Гука, связывающего малые деформации с отвечающими им напряжениями. В настоящей работе для вычисления упругих характеристик нитридов использовался более точный подход, основанный на теории возмущения для функционала плотности (DFPT) [12], который непосредственно позволяет определять вторые производные от полной энергии по отношению к деформациям u , таким образом, дает прямой метод вычисления упругих постоянных. Гексагональные кристаллы характеризуются пятью независимыми упругими постоянными — C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} . В табл. 2 приведены рассчитанные нами значения C_{ij} в сравнении с данными других авторов. На основании известных упругих постоянных выполнены расчеты объемного модуля $B_0 = [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2] / [C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}]$. Постоянные C_{11} и C_{33} характеризуют реакцию материала на деформации растяжения или сжатия в базальной плоскости элементарной ячейки и вдоль оси c соответственно. Эти параметры сравнимы по величине друг с другом и имеют наибольшее значение среди всех упругих постоянных C_{ij} (табл. 2). Полученные величины C_{ij} близки к теоретическим результатам недавней работы [13] и согласуются с данными мандельштам-бриллюэновского рассеяния [14,15]. Заметим, что результаты [14] являются в настоящее время, по видимому, наиболее точными экспериментальными данными для AlN.

На рис. 1 приведены результаты расчетов структурных параметров при гидростатических давлениях до 40 GPa, что практически полностью покрывает интервал существования вюрцитной фазы GaN, а также при положительных и отрицательных одноосных $\sigma_{||}$ и двухосных σ_{\perp} напряжениях в базальной плоскости в диапазоне от -6 до 6 GPa. Зависимость параметров решетки wz -AlN от давления имеет смысл рассматривать только до давления фазового перехода. Наши результаты для AlN в более широком диапазоне давлений приведены со сравнительными целями. Следует заметить, что напряжению сжатия соответствует отрицательное значение диагональных компонент тензора σ_{ij} , и наоборот, что не совсем удобно для сравнения зависимостей, отвечающих анизотропному и гидростатическому давлениям. Поэтому для большего удобства по осям абсцисс на рис. 1 откладывались значения $-\sigma_{||}$ и $-\sigma_{\perp}$.

С ростом гидростатического давления происходит почти линейное уменьшение объема элементарной ячейки, что хорошо согласуется с опытными данными [5,6], при этом заметна разница между AlN и GaN в изменении параметров γ и u кристаллической решетки. При отсутствии внешнего давления из двух рассмотренных соединений к идеальным значениям для решетки вюрцита наиболее близки параметры GaN и наименее — AlN, что обусловлено различиями в характеристиках химической связи этих кристаллов (таб. 1). При повышении давления GaN стремится сохранить величину γ почти неизменной, довольно слабо меняется также значение u . Напротив, AlN демонстрирует заметное уменьшение γ на фоне равномерного роста u , что свидетельствует о больших деформациях тетраэдров AlN, образующих структурный каркас данного соединения. Склонность к сравнительно большому деформациям является одной из причин низкого по сравнению с GaN давления фазового перехода $wz \rightarrow rs$ для AlN.

Под действием анизотропного давления структурные параметры AlN и GaN изменяются по близкому закону (рис. 1). Одноосное механическое напряжение растяжения/сжатия до 6 GPa приводит к изменению постоянных решеток AlN и GaN до 2%, двухосное — до 1.5%. Вследствие эффекта Пуассона растяжение (сжатие) кристалла в плоскости основания элементарной ячейки сопровождается противоположными эффектами сжатия (растяжения) вдоль оси c . Как видно из табл. 2, упругие постоянные AlN и GaN довольно близки, что объясняет близость величин их объемных модулей и подобие зависимостей структурных параметров c и a от приложенного механического напряжения. Как и в случае гидростатического давления, обращает на себя внимание факт „противоположного“ изменения параметра u по отношению к знаку деформации параметра γ . Независимо от вида механического напряжения, если оно сопровождается ростом γ , то происходит уменьшение u , и наоборот. Аналогичное поведение параметра u наблюдалось в работе [16]. Оно объясняется тем, что одна из четырех анион-катионных связей A–N ($A = Al$,

Таблица 2. Упругие постоянные и объемные модули AlN и GaN(GPa)

Кристалл	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B_0
AlN							
Наст. раб.	396	144	111	367	115	126	209
Расчет [13]	397	143	112	372	116	127	210
Эксперимент [14]	394 ± 1	134 ± 1	95 ± 2	402 ± 1	121 ± 1	130 ± 1	204
GaN							
Наст. раб.	350	134	98	403	91	108	196
Расчет [13]	366	139	98	403	97	114	201
Эксперимент [15]	390 ± 15	145 ± 20	106 ± 20	398 ± 20	105 ± 10	123 ± 20	210

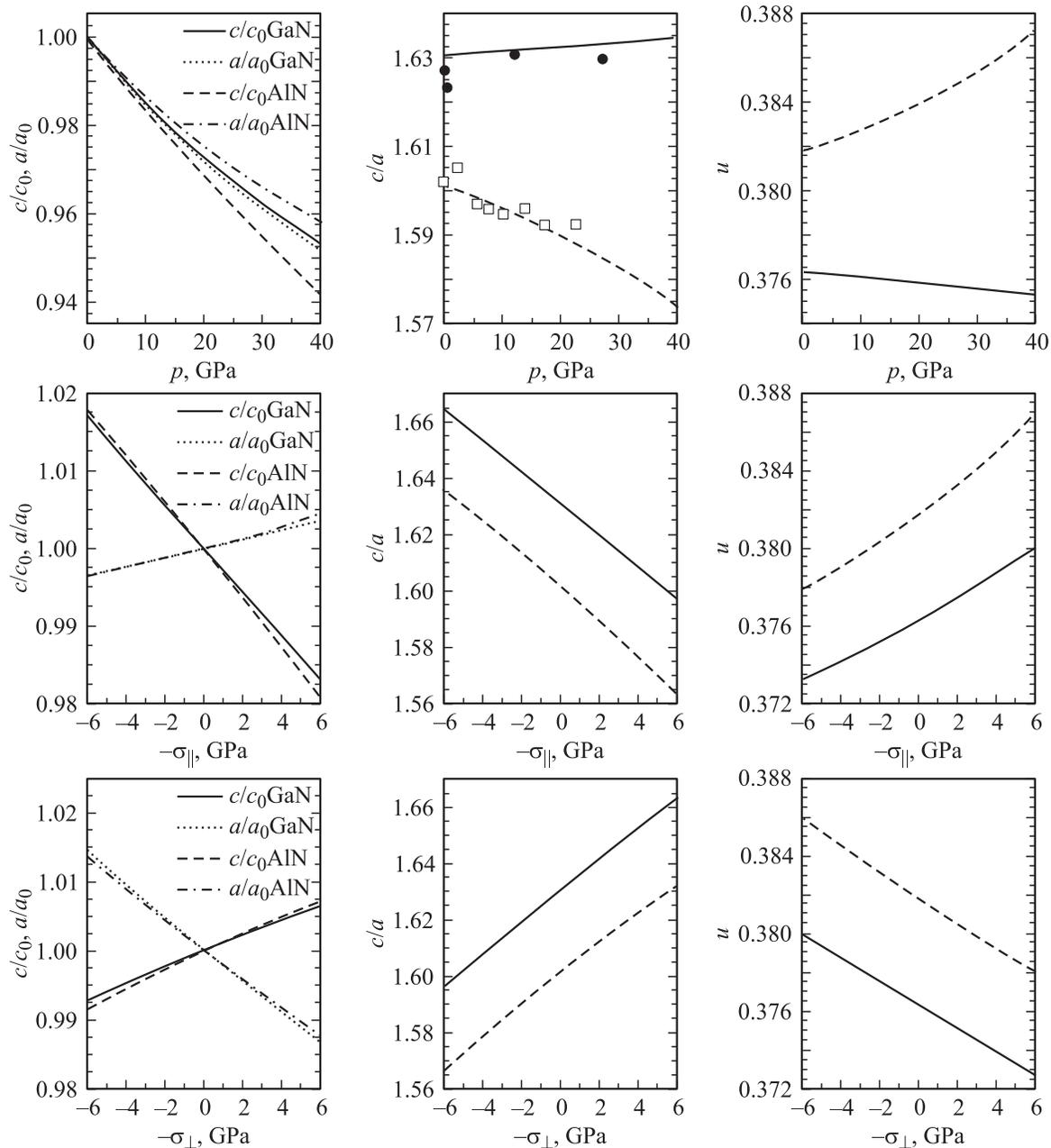


Рис. 1. Структурные параметры AlN и GaN под действием гидростатического давления p , одноосного σ_{\parallel} и двухосного σ_{\perp} механического напряжения растяжения и сжатия. Квадраты и кружки — экспериментальные данные [5] и [6] соответственно. Для параметров c/a и u сплошной линией представлены результаты расчета для GaN, штриховой — для AlN.

Таблица 3. Коэффициенты давления структурных параметров AlN и GaN $k_a = (\partial a/\partial \sigma)_{\sigma=0}$, $k_c = (\partial c/\partial \sigma)_{\sigma=0}$, $k_v = (\partial \gamma/\partial \sigma)_{\sigma=0}$, $k_u = (\partial u/\partial \sigma)_{\sigma=0}$, где $\sigma = p$ при гидростатическом давлении, $\sigma = -\sigma_{\parallel}$ при одноосном напряжении и $\sigma = -\sigma_{\perp}$ при двухосном напряжении

Коэффициент давления	Гидростатическое давление		Одноосное напряжение		Двухосное напряжение	
	AlN	GaN	AlN	GaN	AlN	GaN
$k_a, 10^{-3} \text{ \AA}/\text{GPa}$	-4.6	-5.5	2.0	1.8	-6.6	-7.3
$k_c, 10^{-3} \text{ \AA}/\text{GPa}$	-9.0	-8.7	-15.3	-14.7	6.4	5.9
$k_{\gamma}, 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$	-0.52	0.05	-6.0	-5.6	5.5	5.6
$k_u, 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$	0.093	-0.024	0.73	0.57	-0.65	-0.59

Ga) в деформированных тетраэдрах AN_4 расположена как раз вдоль оси c и оказывает прямое сопротивление внешним воздействиям вдоль гексагональной оси. Длина этой связи, равная произведению cu , определяет расположение анионной и катионной подрешеток друг относительно друга. Устойчивость связи A–N приводит к тому, что увеличение параметра c сопровождается уменьшением параметра u . Заметим, что три другие связи составляют тупые углы 108° (AlN) и 109° (GaN) с направлением гексагональной оси и при сжатии вдоль оси c эти углы уменьшаются. Такой вид деформации решетки приводит к тому, что при повышении одноосного давления катионные и анионные плоскости сближаются и в соединениях wz - A^3N происходит трансформация в новую гексагональную структуру hx (unbuckled wurtzite) с пространственной группой $P6_3/mmc$ [17], которой отвечает более симметричное расположение атомов с пятью соседями вместо тетраэдрической координации в структуре вюрцита. Ранее этот переход был обнаружен в соединении ZnO [18]. Интересной особенностью фазы hx является то, что она не отвечает энергетически выгодной конфигурации при гидростатическом сжатии и стабилизируется только одноосным давлением. По данным [17] переход $wz \rightarrow hx$ в GaN происходит при одноосном напряжении $-\sigma_{\perp} = 31$ GPa, а переход $wz \rightarrow rs$ при давлении 44 GPa, последнее значение совпадает с нашими результатами. Таким образом, трансформация $wz \rightarrow hx$ в GaN происходит при напряжении, на $\sim 30\%$ меньшем давления перехода $wz \rightarrow rs$. Если предположить, что соответствующая разность напряжений для AlN находится на таком же уровне, то из наших данных следует, что переход $wz \rightarrow hx$ в AlN происходит при одноосном напряжении $-\sigma_{\parallel} \sim 7$ GPa.

В табл. 3 приведены рассчитанные коэффициенты давления структурных параметров. Вычисленный нами коэффициент $(\partial u/\partial p)_{p=0} = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$ соединения AlN близок значению $10.8 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$, полученному в работе [19], тогда как для коэффициентов $(\partial u/\partial p)_{p=0}$ в GaN наблюдаются разногласия: $-2.4 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$ по нашим данным и $0.5 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$ в соответствии с [19]. Еще одно различие заключается в характере изменения параметра γ для GaN под давлени-

ем: наши расчеты показывают его небольшой рост с коэффициентом давления $(\partial \gamma/\partial p)_{p=0} = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$, тогда как вычисления [19] дают столь же слабое уменьшение: $(\partial \gamma/\partial p)_{p=0} = -4.7 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}^{-1}$. Отметим, что обсуждаемые эффекты являются довольно слабыми, поэтому влияние на них оказывают особенности процедуры расчета и используемые приближения. Так же как и в нашей работе, расчеты [19] были выполнены в рамках DFT–LDA с использованием плосковолнового базиса и сохраняющих норму псевдопотенциалов, однако без явного учета полуостовных $3d$ -состояний Ga. Для уменьшения вносимых этим ошибок в [19] использовались псевдопотенциалы, построенные с учетом поправок на нелинейность обменно-корреляционного потенциала (NLCC). По-видимому, их меньшая точность и является причиной имеющихся различий.

3.2. Межзонные переходы и уровень зарядовой нейтральности. Уровень зарядовой нейтральности (CNL) играет важную роль во многих физических явлениях в полупроводниках, определяя высоту барьера на межфазной границе металл/полупроводник, разрывы зон в полупроводниковых гетеропарах, электронные свойства насыщенного собственными дефектами решетки объемного полупроводника и электронные свойства поверхности. Именно поэтому расчету энергетического положения уровня CNL в полупроводниках уделяется значительное внимание. При этих расчетах используются различные аналитические модели, в которых CNL рассматривается как критерий для определения энергии, вблизи которой происходит смена донорно-акцепторного характера щелевых состояний кристалла [20,21].

Наибольшее распространение при оценках CNL в настоящее время получила модель изотропной энергетической щели $\langle E_G \rangle$, в которой

$$\text{CNL} \equiv \langle E_G \rangle / 2. \quad (1)$$

Здесь $\langle E_G \rangle$ — усредненная по приведенной зоне Бриллюэна энергетическая щель, близкая по величине диэлектрической щели кристалла [20].

В работе [21] выражение для расчета CNL было сформулировано как условие нейтральности на локальном

Таблица 4. Положение уровня CNL в AlN и GaN (отсчет относительно потолка валентной зоны, eV)

Кристалл	E_g	CNL(1)	CNL(2)	CNL(3)	$\langle \text{CNL} \rangle$	
					Наст. раб. (DFT-LDA)	(DFT-GGA) [23]
AlN	6.20	3.45	3.28	3.65	3.46	3.52
GaN	3.54	2.58	2.63	2.69	2.63	2.72

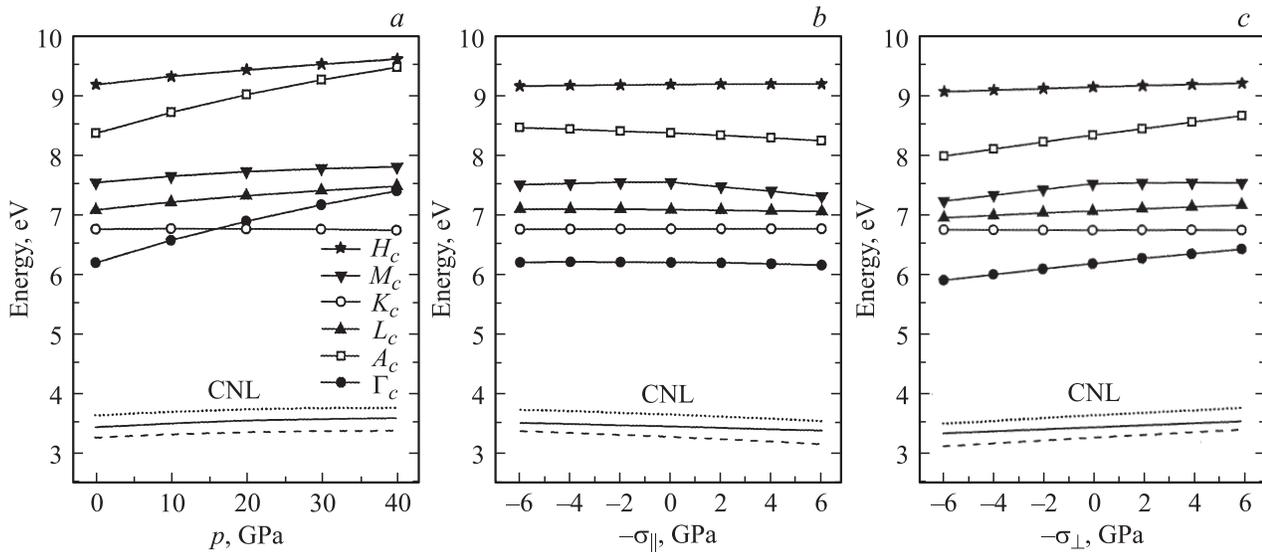
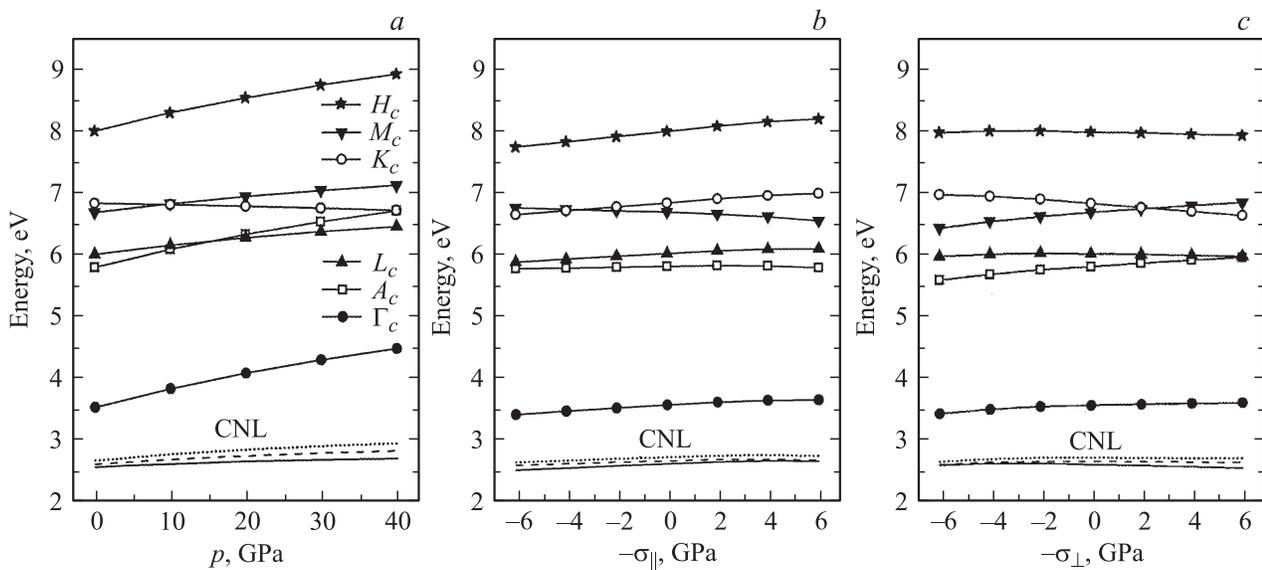
**Рис. 2.** Положение уровней нижней зоны проводимости AlN в точках высокой симметрии в зависимости от гидростатического давления p (a), одноосного σ_{\parallel} (b) и двухосного σ_{\perp} (c) механического напряжения. Сплошной, штриховой и пунктирной линиями показаны результаты расчета уровня CNL в моделях (1)–(3) соответственно. Отсчет относительно потолка валентной зоны.**Рис. 3.** Положение уровней нижней зоны проводимости GaN в точках высокой симметрии в зависимости от гидростатического давления p (a), одноосного σ_{\parallel} (b) и двухосного σ_{\perp} (c) механического напряжения. Сплошной, штриховой и пунктирной линиями показаны результаты расчета CNL в моделях (1)–(3) соответственно. Отсчет относительно потолка валентной зоны.

Таблица 5. Коэффициенты давления ширины запрещенной зоны E_g и CNL (meV/GPa); $\sigma = p$ при гидростатическом давлении, $\sigma = -\sigma_{||}$ при одноосном напряжении и $\sigma = -\sigma_{\perp}$ при двухосном напряжении

Коэффициент давления	Гидростатическое давление		Одноосное напряжение		Двухосное напряжение	
	AlN	GaN	AlN	GaN	AlN	GaN
$(\partial E_g / \partial \sigma)_{\sigma=0}$						
Наст. раб.	40.9	33.0	-4.2	23.6	45.2	9.6
Расчет [16]	41.0	34.8	-4.9	24.2	46.0	10.5
$(\partial \Delta_{cr} / \partial \sigma)_{\sigma=0}$	-4.9	1.3	-33.9	-19.5	29.4	20.7
$(\partial \text{CNL}(1) / \partial \sigma)_{\sigma=0}$	7.6	6.7	-10.6	16.7	18.4	-9.7
$(\partial \text{CNL}(2) / \partial \sigma)_{\sigma=0}$	6.9	8.5	-18.3	11.2	25.0	-2.4
$(\partial \text{CNL}(3) / \partial \sigma)_{\sigma=0}$	7.5	11.5	-15.9	12.9	23.6	-1.2

щелевом центре, выполняемое для положительных, связанных с валентной зоной, и отрицательных, связанных с зоной проводимости, зарядов,

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

Кроме того, энергетическое положение CNL отыскивается и как наиболее глубокое (наиболее локализованное) щелевое состояние в энергетическом интервале вблизи минимальной запрещенной зоны кристалла [21]

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

Здесь G_0 — усредненная по объему элементарной ячейки кристалла функция Грина.

Расчеты положения уровня CNL в качестве входных данных требуют зонных спектров, вычисленных на подходящей сетке k -точек. Теория функционала плотности неплохо воспроизводит форму, но занижает положение зон проводимости. Общепринятым способом преодолеть этот недостаток является жесткий сдвиг зон проводимости на величину разности экспериментального и теоретического значения запрещенной щели. Данный подход успешно использовался нами ранее в [22,23] при расчетах положения CNL соединений A^3N ($A = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) вюрцитной и сфалеритной модификаций. Из результатов выполненных расчетов следует, что уровень CNL расположен вблизи $E_g/2$ в соединениях BN и AlN, в верхней половине запрещенной зоны GaN и в области разрешенных энергий зоны проводимости InN. Это позволило объяснить наблюдаемое в экспериментах закрепление уровня Ферми AlN и GaN в диапазоне $E_v + (3.4-3.6)$ eV и $E_v + (2.5-2.7)$ eV соответственно [22,23]. В этих вычислениях использовался метод DFT-GGA, а расчеты проводились при экспериментальных параметрах решетки, соответствующих нормальному давлению. Повтор данных расчетов в настоящей работе, выполненный при оптимизированных параметрах решетки (табл. 1), показал незначительные различия в пределах 0.1 eV по сравнению с предыдущими результатами [22,23] (табл. 4). Результаты расчетов, основанных на использовании теоретических структурных параметров, дают возможность

проследить влияние релаксации решетки под действием механического напряжения на положение уровня CNL.

На рис. 2 и 3 изображены результаты расчетов положения уровня CNL и уровней нижней зоны проводимости в точках высокой симметрии Γ , A , L , K , M , H относительно вершины валентной зоны нитридов. Быстрый подъем уровня Γ_c в AlN под действием гидростатического давления и двухосного напряжения приводит к сближению переходов $\Gamma_c - \Gamma_v$ и $K_c - \Gamma_v$ и при $p \sim 17$ GPa они становятся одинаковыми по величине. Это давление превышает давление фазового перехода $wz \rightarrow rs$ $p_t = 9.4$ GPa, тем не менее стоит отметить, что кристалл AlN со структурой NaCl является непрямозонным (как и со структурой сфалерита). Разница между прямым $\Gamma_c - \Gamma_v$ и непрямыми межзонными переходами в GaN существенно больше по сравнению с AlN, поэтому в GaN внешнее давление приводит лишь к относительно малому перемещению локальных экстремумов нижней зоны проводимости в точках A , L , K , M .

Табл. 5 содержит полученные коэффициенты давления ширины запрещенной зоны E_g и уровня CNL, рассчитанного в трех моделях в соответствии с выражениями (1)–(3). При повышении давления до 40 GPa величина $E_g(\text{GaN})$ по нашим данным увеличивается на 1.06 eV, при этом зависимость $E_g(p)$ имеет небольшие отклонения от линейного закона. Рассчитанный коэффициент давления 33.0 meV/GPa согласуется с многочисленными теоретическими данными и несколько ниже результатов измерений, которые разбросаны от 37 до 47 meV/GPa. Например, в эксперименте [24] было получено $(\partial E_g / \partial p)_{p=0} = 41.4$ meV/GPa. Рассчитанный коэффициент давления E_g (AlN), равный 41 meV/GPa, сопоставим с соответствующим значением для GaN и несколько ниже значения 49 meV/GPa, полученного из измерений спектров оптического поглощения AlN [25].

Так же как и гидростатическое давление, действие на GaN одноосного и двухосного напряжения сжатия приводит к росту величины E_g этого соединения. Вычисленный нами коэффициент одноосного давления (23.6 meV/GPa) находится между двумя известными из эксперимента значениями 20 [26] и 26.0 meV/GPa [27],

полученными при исследовании оптических свойств одноосно деформированного GaN. Для минимизации влияния релаксации параметра a решетки на результаты эксперимента в [26,27] применялось воздействие ударных волн и использовались методы оптической регистрации с разрешением во времени. В наших расчетах релаксация решетки полностью учитывалась, тем не менее наши данные и результаты [26,27] довольно близки.

В случае AlN одноосное напряжение сжатия приводит к уменьшению E_g поэтому соответствующий коэффициент давления для AlN имеет отрицательное значение (табл. 5). Отметим, что этот эффект уменьшения E_g очень мал — коэффициент $(\partial E_g / \partial \sigma_{\parallel})_{\sigma=0}$ на порядок меньше коэффициента гидростатического давления $(\partial E_g / \partial p)_{p=0}$. Двухосное напряжение сжатия, наоборот, приводит к увеличению E_g (AlN), причем более быстро, чем в случае гидростатического давления, так как $(\partial E_g / \partial \sigma_{\perp})_{\sigma=0} > (\partial E_g / \partial p)_{p=0}$.

Прямое сравнение данных табл. 5 по коэффициентам давления AlN и GaN показывает их существенные различия. Однако для более справедливого анализа следует учесть разницу в строении края валентной зоны этих соединений со структурой вюрцита. Вершина валентной зоны гексагонального кристалла расщеплена кристаллическим полем на однократно вырожденный уровень симметрии Γ_{1v} и двукратно вырожденный уровень симметрии Γ_{6v} (без учета спин-орбитального взаимодействия). В соответствии с нашими расчетами при оптимизированных параметрах решетки величина кристаллического расщепления $\Delta_{cr}(\text{GaN}) = 63 \text{ meV}$ и $\Delta_{cr}(\text{AlN}) = -216 \text{ meV}$. Вычисленный параметр $\Delta_{cr}(\text{GaN})$ находится за пределами интервала экспериментальных значений 9–38 meV [28], тогда как для $\Delta_{cr}(\text{AlN})$ согласие с экспериментом более хорошее (–230 meV [29]). Противоположные знаки Δ_{cr} являются следствием различного расположения уровней Γ_{6v} и Γ_{1v} в соединениях AlN и GaN: при нормальном давлении уровень Γ_{6v} в GaN находится выше уровня Γ_{1v} , тогда как для AlN справедливо обратное соотношение. Таким образом, $E_g(\text{GaN}) = E(\Gamma_{1c}) - E(\Gamma_{6v})$, $E_g(\text{AlN}) = E(\Gamma_{1c}) - E(\Gamma_{1v})$, где $E(\Gamma_{1c})$ — энергия дна зоны проводимости, поэтому сравниваемые в табл. 5 коэффициенты давления E_g на самом деле относятся к разным переходам. Как показывают наши вычисления и расчеты [16], коэффициенты давления внутри отдельных групп переходов $\Gamma_{1c}-\Gamma_{6v}$ и $\Gamma_{1c}-\Gamma_{1v}$ в AlN и GaN близки друг к другу.

Под действием механической нагрузки параметр Δ_{cr} ведет себя по-разному. Слабее всего на величину Δ_{cr} влияет гидростатическое давление (табл. 5). При увеличении одноосного напряжения сжатия (и гидростатического давления в случае AlN) приращение Δ_{cr} отрицательно, т. е. абсолютное значение величины расщепления увеличивается в AlN и уменьшается в GaN. Это приводит к смене знака Δ_{cr} в соединении GaN с положительного на отрицательный при одноосном давлении сжатия

– $\sigma_{\parallel} = 3.3 \text{ GPa}$. В случае AlN знак Δ_{cr} изменяется на противоположный не при сжатии, а при растяжении кристалла вдоль оси c , когда напряжение растяжения $-\sigma_{\parallel}$ достигает значения -6.8 GPa . Двухосному напряжению сжатия отвечает положительное приращение Δ_{cr} вследствие убывания (возрастания) абсолютного значения Δ_{cr} в AlN (GaN), при этом Δ_{cr} в AlN изменяет знак с отрицательного на положительный при $-\sigma_{\perp} = 7.4 \text{ GPa}$, тогда как смена знака величины расщепления в GaN происходит при -3.1 GPa .

По полученным данным коэффициент давления уровня CNL всегда меньше коэффициента давления ширины запрещенной зоны E_g , за исключением случая действия одноосного напряжения для AlN, когда справедливо обратное соотношение. Коэффициент давления CNL имеет наибольшее значение при действии на GaN одноосного напряжения, тогда как в случае AlN он наиболее чувствителен к двухосному напряжению. Существенное различие коэффициентов давления для CNL по сравнению с соответствующими данными для Γ -зазора указывает на то, что в формировании уровня CNL участвуют энергетические состояния всей зоны Бриллюэна, что является характерным признаком так называемых „глубоких“ щелевых состояний полупроводника.

4. Заключение

Из первых принципов выполнены расчеты структурных и электронных параметров соединений AlN и GaN со структурой вюрцита под действием внешней изотропной и анизотропной (одноосном и двухосном напряжении растяжения и сжатия) механической нагрузки. Рассчитанные структурные параметры, упругие постоянные и коэффициенты давления основных межзонных переходов близки к имеющимся экспериментальным данным.

По полученным данным фазовый переход из структуры вюрцита в структуру каменной соли происходит при увеличении гидростатического давления до 9.4 GPa для AlN и до 44.0 GPa в случае GaN. Вплоть до достижения давления фазового перехода оба соединения являются прямозонными полупроводниками. Ширина запрещенной зоны E_g соединения AlN наиболее чувствительна к действию двухосного механического напряжения и изменяется с положительным коэффициентом давления, равным 45.2 meV/GPa. При приложении одноосного напряжения сжатия величина $E_g(\text{AlN})$, напротив, уменьшается с коэффициентом давления -4.2 meV/GPa . Величина $E_g(\text{GaN})$ под действием внешней нагрузки всегда возрастает, при этом минимальное значение коэффициента давления 9.6 meV/GPa наблюдается при действии двухосного напряжения, а максимальное 33.0 meV/GPa при действии гидростатического давления. Рост величины $E_g(\text{GaN})$ на уровне 23.6 meV/GPa при приложении одноосного напряжения сжатия находится в хорошем

согласии с результатами опытов по одноосной деформации. Изменение величины кристаллического расщепления Δ_{cr} вершины валентной зоны зависит от вида деформации решетки: при сжатии кристалла вдоль гексагональной оси приращение Δ_{cr} отрицательно, и наоборот, при растяжении вдоль оси c приращение Δ_{cr} положительно.

Расчеты, выполненные при оптимизированных параметрах решетки, позволяют сделать вывод о том, что положение уровня зарядовой нейтральности CNL соответствует $E_v + 3.5$ eV и $E_v + 2.6$ eV в AlN и GaN. Коэффициенты давления уровня CNL практически во всех случаях существенно меньше соответствующих данных для E_g , исключением является действие одноосного давления в AlN, в результате которого уровень CNL понижается со средним коэффициентом давления около -14.9 meV/GPa.

Выполненные в настоящей работе исследования могут быть полезны при оценках влияния упругих механических напряжений на параметры решетки и электронные свойства AlN и GaN в структурах пленка/подложка, в материале, насыщенном собственными дефектами решетки за счет воздействия жесткой радиации или глупобойкой пластической деформации.

Список литературы

- [1] S. Patil, N. Sinha, R.V.N. Melnik. Nanoengineering: fabrication, properties, optics, and devices VI/Eds E.A. Dobisz, L.A. Eldada. SPIE, San Diego, CA, USA (2009). 74020C-8.
- [2] M. Winkelkemper, R. Seguin, S. Rodt, A. Hoffmann, D. Bimberg. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 454 211 (2008).
- [3] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. Comput. Mater. Sci. **25**, 478 (2002); <http://www.abinit.org>.
- [4] N. Troullier, J.L. Martins. Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [5] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura. Phys. Rev. B **45**, 10 123 (1992).
- [6] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura. Phys. Rev. B **49**, 14 (1994).
- [7] H. Schulz, K.H. Thiemann. Solid State Commun **23**, 815 (1977).
- [8] Q. Xia, H. Xia, A.L. Ruoff. J. Appl. Phys. **73**, 8198 (1993).
- [9] M.P. Halsall, P. Harmer, P.J. Parbrook, S.J. Henley. Phys. Rev. B **69**, 235 207 (2004).
- [10] P. Perlín, C. Jaubertie-Carillon, J.P. Itie, A.S. Miguel, I. Grzegory, A. Polian. Phys. Rev. B **45**, 83 (1992).
- [11] F.J. Mahjón, D. Errandinea, A.H. Romero, N. Garro, J. Serrano, M. Kuball. Phys. Rev. B **77**, 205 204 (2008).
- [12] D.R. Hamann, X. Wu, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **71**, 035 117 (2005).
- [13] S.P. Łepkowski, J.A. Majewski, G. Jurczak. Phys. Rev. B **72**, 245 201 (2005).
- [14] M. Kazan, E. Moussaed, R. Nader, P. Masri. Phys. Status Solidi C **4**, 204 (2007).
- [15] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory. J. Appl. Phys. **79**, 3343 (1996).

- [16] J.-M. Wagner, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **66**, 115 202 (2002).
- [17] K. Sarasamak, A.J. Kulkarni, M. Zhou, S. Limpijumng. Phys. Rev. B **77**, 024 104 (2008).
- [18] A.J. Kulkarni, M. Zhou, K. Sarasamak, S. Limpijumng. Phys. Rev. Lett. **97**, 105 502 (2000).
- [19] J.-M. Wagner, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **62**, 4526 (2000).
- [20] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B **212**, 429 (1995).
- [21] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. Physica B **348**, 213 (2004).
- [22] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика **51**, 12, 24 (2008).
- [23] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. ФТП **43**, 10, 1312 (2009).
- [24] P. Perlín, L. Mattos, N.A. Shapiro, J. Kruger, W.S. Wong, T. Sands, N.W. Cheung, E.R. Weber. J. Appl. Phys. **85**, 2385 (1999).
- [25] H. Akamaru, A. Onodera, T. Endo, O. Mishima. J. Phys. Chem. Solids **63**, 887 (2002).
- [26] M.D. McCluskey, Y.M. Gupta, C.G. Van de Walle, D.P. Bour, M. Kneissl, N.M. Johnson. Appl. Phys. Lett. **80**, 1912 (2002).
- [27] H.Y. Peng, M.D. McCluskey, Y.M. Gupta, M. Kneissl, N.M. Johnson. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **693**, I11.49.1 (2002).
- [28] I. Vurgaftman, J.R. Meyer. J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).
- [29] L. Chen, B.J. Skromme, R.F. Dalmau, R. Schlessler, Z. Sitar, C. Chen, W. Sun, J. Yang, M.A. Khan, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.-X. Jiang. Appl. Phys. Lett. **85**, 4334 (2004).