

## ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В СОЕДИНЕНИЯХ III-N

Мы исследовали влияние ближнего порядка на электронные свойства III-V-N растворов. В нитридосодержащих растворах кластеризация одинаковых атомов в качестве вторых соседей ведет к увеличению энергии напряжений и сильному уменьшению ширины запрещенной зоны. С другой стороны, электронные свойства GaInAs очень слабо зависят от ближнего порядка. Причиной этого является локализация волновой функции состояний краев зон вокруг определенных атомов.

We have investigated the effects of atomic short range order on the electronic properties of III-V-N alloys. In nitride alloys clustering of like atoms in the first neighbor fcc shell leads to increase in strain energy and large decrease of band gap. On the other hand, the electronic properties of GaInAs depend only weakly on the atomic short range order. The reason of this is that in the nitride alloys there is band-edge wave-function localization around the specific atoms.

Полупроводники  $A_3B_5$  на основе GaN привлекают повышенное внимание из-за перспектив использования в светоизлучающих приборах. В этих растворах ожидается кластеризация, так как азот в GaAs и индий в GaN имеют ограниченную растворимость из-за большой энергии напряжений, обусловленной большой разницей в атомных размерах атома примеси и замещаемого атома. Однако эффекты кластеризации совершенно игнорируются, несмотря на то, что наблюдаются экспериментально. В настоящей работе исследовалось влияние ближнего порядка на энергию напряжений и ширину запрещенной зоны в GaAsN и GaInN. Эти растворы являются типичными представителями нитридных растворов с замещением в анионной и катионной подрешетках соответственно. Для сравнения рассмотрены также обычные растворы GaInAs. Все эти растворы являются прямо-зонными при всех составах.

Исследовался кластер из 216 атомов, в котором атомы матрицы замещались примесными атомами. В качестве матрицы брались GaN (примесь In) и GaAs (примесь N и In). На первом шаге задавался параметр

ближнего порядка  $\alpha$ , мы рассматривали корреляции только между ближайшими соседями в одной подрешетке. Случай  $\alpha > 0$  соответствует ассоциации одинаковых атомов, т.е. кластеризации, а случай  $\alpha < 0$  соответствует ассоциации разных атомов, т.е. антикластеризации. Для чисто случайного раствора этот параметр равен нулю. Затем проводилась релаксация кристаллической решетки с целью минимизации энергии напряжений, которую рассчитывали в приближении валентного силового поля. После этого определяли энергетическую структуру в приближении сильной связи с учетом взаимодействия вторых соседей в  $sp^3s^*$  базисе. Это позволяет найти волновые функции состояний вблизи запрещенной зоны – дна зоны проводимости  $CBM$  и потолка валентной зоны  $VBM$ . Также рассчитывались проекции волновой функции кластера на волновые функции минимума зоны проводимости  $P_{CBM}(\Gamma)$  и максимума валентной зоны  $P_{VBM}(\Gamma)$  виртуального кристалла. Эти проекции позволяют оценить локализацию волновой функции: большое значение проекции соответствует протяженным состояниям, а малое отражает степень локализации в прямом пространстве.

Таблица 1

**Зависимость энергии напряжений и ширины запрещенной зоны от параметра порядка  $\alpha$  для растворов  
 $\text{GaAs}_{0,875}\text{N}_{0,125}$ ,  $\text{Ga}_{0,875}\text{In}_{0,125}\text{N}$  и  $\text{Ga}_{0,875}\text{In}_{0,125}\text{As}$**

$\alpha$	Энергия напряжений, эВ/атом			Ширина запрещенной зоны, эВ		
	GaAsN	GaInN	GaInAs	GaAsN	GaInN	GaInAs
-0,10	86	18,05	7,35	1,092	2,835	1,330
-0,05	92	18,20	7,45	1,050	2,805	1,328
0,00	99	18,40	7,50	1,038	2,798	1,326
0,05	104	18,75	7,70	1,012	2,795	1,324
0,10	107	19,30	7,85	0,97	2,744	1,323

Таблица 2

**Зависимость локализации волновой функции потолка валентной зоны и дна зоны проводимости от параметра порядка  $\alpha$  для растворов  $\text{GaAs}_{0,875}\text{N}_{0,125}$ ,  $\text{Ga}_{0,875}\text{In}_{0,125}\text{N}$  и  $\text{Ga}_{0,875}\text{In}_{0,125}\text{As}$**

$\alpha$	$P_{VBM}(\Gamma)$ , %			$P_{CBM}(\Gamma)$ , %		
	GaAsN	GaInN	GaInAs	GaAsN	GaInN	GaInAs
-0,10	77	20	100	67	97,5	100
-0,05	39	19,5	99,9	63	97,5	99,9
0,00	35	18,5	99,6	62,5	97,6	99,9
0,05	35	17,5	99,4	58	97,6	99,8
0,10	23	16	99,0	56,5	97,7	99,8

Рассчитанные значения энергии напряжений для разных параметров порядка представлены в табл.1. Отметим, что энергия напряжений в GaAsN в пять раз больше, чем в GaInN, и на порядок больше, чем в GaInAs. Энергия напряжений растет с увеличением параметра порядка, причем эффекты ближнего порядка больше для нитридных растворов, чем для обычных растворов. Это означает, что в равновесии эти растворы будут предпочитать антикластеризацию, т.е. вторые соседи предпочитают быть разными. Антикластеризация приводит к увеличению, а кластеризация к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чисто случайнм раствором, что также видно из табл.1.

Полученные проекции  $P_{VBM}(\Gamma)$  и  $P_{CBM}(\Gamma)$  в зависимости от состава показаны в табл.2. Видно, что поведение ширины запрещенной зоны коррелирует с локализацией волновой функции: с увеличением параметра  $\alpha$  волновая функция  $VBM$  и  $CBM$  раствора  $\text{GaAs}_{0,875}\text{N}_{0,125}$  сильнее локализуется, т.е.

$P_{VBM}(\Gamma)$  и  $P_{CBM}(\Gamma)$  уменьшаются, а ширина запрещенной зоны увеличивается.

Расчет эффективного заряда (как интеграла от плотности заряда в объеме  $a(x)/6$  вокруг атома, где  $a(x)$  – постоянная решетки кластера) позволил определить место локализации. Локализация состояний  $CBM$  наиболее сильна вблизи атомов азота, а состояний  $VBM$  – вокруг атомов мышьяка. В отличие от растворов с азотом в растворах GaInAs состояния края зоны проводимости протяженные и не зависят от параметра ближнего порядка. Проекции  $P_{VBM}(\Gamma)$  и  $P_{CBM}(\Gamma)$  велики (порядка 99 %) и не зависят от локализации. Ситуация в GaInN является промежуточной между GaAsN и GaInAs в том смысле, что только край одной зоны зависит от ближнего порядка: кластеризация в  $\text{Ga}_{0,875}\text{In}_{0,125}\text{N}$  ведет к большой локализации  $VBM$ , тогда как  $CBM$  остается протяженным и не зависит от параметра  $\alpha$ . Локализация имеет место как вокруг атомов индия, так и вокруг атомов азота, вблизи которых есть атомы индия. Эта локализация  $VBM$  согла-

суется с уменьшением ширины запрещенной зоны.

Таким образом видно, что нечувствительны с ближнему упорядочению только протяженные состояния с проекциями  $P_{VBM}(\Gamma)$  и  $P_{CBM}(\Gamma)$  больше 95 % при  $\alpha = 0$ . Природу (протяженную или локализованную) волновой функции края зоны в растворе можно понять из рассмотрения примесного предела. В GaAs:N  $CBM$  проявляет локализацию вокруг атомов азота. Это сохраняется и в растворах с большим содержанием мышьяка, приводя к особенной чувствительности  $CBM$  растворов GaAsN к локальному окружению атомов азота. С другой стороны,  $VBM$  этих растворов сильно локализуется вокруг атомов мышьяка, так как мышьяк в GaN:As порождает уровень в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Это приводит к чувствительности края зоны к локальной конфигурации вокруг атомов мышьяка.

Аналогично,  $VBM$  раствора  $Ga_{0,875}In_{0,125}N$  также чувствителен к ближнему упорядочению, так как в GaN:In край валентной зоны

преимущественно локализован вокруг атомов индия и ближайших к ним атомов азота. Из этих же соображений нечувствительность  $CBM$  GaInN и обоих краев зоны проводимости и валентной зоны GaInAs к ближнему порядку может быть понята, если заметить, что в этих системах нет локализации состояний краев зон в примесном пределе.

Основные результаты сводятся к тому, что в нитридных твердых растворах существует сильное влияние ближнего упорядочения, тогда как в обычных растворах это влияние слабо. Причиной этого является локализация волновой функции состояний краев зон вблизи того или иного сорта атомов. Локализация волновой функции обусловлена наличием внутренних напряжений в растворах, зависящих от локальной конфигурации атомов. В свою очередь, атомная конфигурация определяется энергиями электронных состояний. Таким образом, атомная конфигурация и локализация волновой функции являются двумя проявлениями одного и того же процесса релаксации кристаллической решетки при замещении атома.