

УДК 538.915:(546.72-31+546.74-31)

**ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА GaN
ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ АТОМОВ ГАЛЛИЯ АТОМАМИ ТИТАНА ИЛИ ЦИНКА****А.О. Литинский, С.И. Новиков, Д.С. Попов***Волгоградский государственный технический университет*

E-mail: novikov_s@bk.ru

*Статья поступила 10 октября 2011 г.**С доработки — 13 января 2012 г.*

Расчетная схема на основе теории функционала плотности с полной оптимизацией геометрии, модифицированная на случай структур с трансляционной симметрией, применена к исследованию энергетического спектра электронов и магнитных характеристик гексагонального нитрида галлия и структур $Y_xGa_{1-x}N$ (Y: донорная (Ti) или акцепторная (Zn) примесь). Обсуждена зависимость от концентрации допантов релаксационных смещений внедренных атомов, положения уровня химического потенциала, границ энергетических зон, ширины валентных зон и энергий, отвечающих внутрizonным максимумам плотности состояний.

Ключевые слова: энергетический спектр электронов, DFT-расчеты, гексагональный нитрид галлия, структуры Ti/GaN и Zn/GaN, разбавленные магнитные полупроводники.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые приборы на широкощелевых нитридах третьей группы по многим параметрам превосходят традиционные приборы на Si и GaAs [1]. По достигнутым характеристикам особенно отличаются приборы на нитриде галлия. Этот материал обладает высокой термической, химической и радиационной стойкостью, а также по сравнению с кремнием имеет более высокую электропроводность и теплопроводность [2–5]. Все это обуславливает применение GaN в качестве активных сред высокотемпературных транзисторов, пригодных для работы даже в крайне неблагоприятных условиях. Материалы на основе нитрида галлия используются также в полупроводниковых лазерах, работающих в коротковолновой области видимого диапазона [6–9], причем частота излучения зависит от концентрации допантов [10]. В [11] показано, что в качестве акцепторного допанта для GaN может выступать цинк, при этом соответствующие структуры Zn/GaN оказываются эффективными люминофорами. В данной работе кроме Zn/GaN изучены также структуры Ti/GaN для выяснения влияния на электронно-энергетические характеристики нитрида галлия введения ближайшего (по периодической системе) к атому галлия электронодонорного допанта (атома титана). Кроме того, структуры Zn/GaN и Ti/GaN интересны как разбавленные магнитные полупроводники (DMS — dilute magnetic semiconductors), применяемые в спинтронике (например, в спиновых светодиодах) [12]. Отметим, что системы типа D/GaN и A/GaN (D и A — донорные и акцепторные атомы, замещающие атом галлия в GaN) изучались в [12–16], причем в [12] в качестве атомов D и A атомы Ti и Zn не рассматривались; в [13] в качестве атома A не рассматривался атом Zn, а в [14–16] в качестве атома D не рассматривался атом Ti. Кроме того, рассмотренные в [13] структуры Ti/GaN и в [15] структуры Zn/GaN изучены лишь для одного значения concentra-

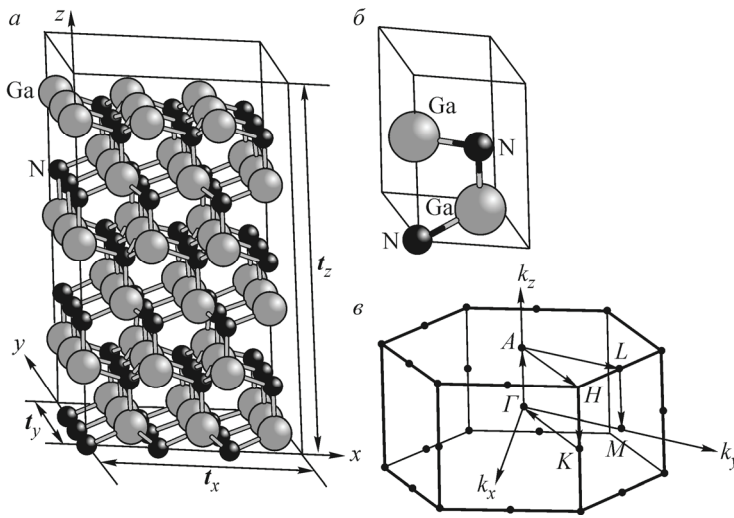


Рис. 1. Элементарная ячейка $(\text{Ga}_2\text{N}_2)_{27}$ (а), полученная $(3 \times 3 \times 3)$ переносом примитивной ячейки Ga_2N_2 вдоль основных векторов трансляций $\mathbf{t}_x/3$, $\mathbf{t}_y/3$, $\mathbf{t}_z/3$, ($\angle(\mathbf{t}_x, \mathbf{t}_y) = \alpha = 120^\circ$; $\angle(\mathbf{t}_x, \mathbf{t}_z) = \beta = 90^\circ$; $\angle(\mathbf{t}_y, \mathbf{t}_z) = \gamma = 90^\circ$); примитивная ячейка Ga_2N_2 (б); зона Бриллюэна гексагональной решетки (в)

ческих и магнитных характеристик структур D/GaN и A/GaN от концентрации допантов. Получение и анализ этих зависимостей на примере структур Ti/GaN и Zn/GaN является целью настоящей работы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И СХЕМА РАСЧЕТА СТРУКТУР $\text{Y}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($\text{Y} \equiv \text{Ti}; \text{Zn}$)

Для расчета спектра одноэлектронных состояний $\varepsilon(\mathbf{k})$ нитрида галлия, а также Ti- и Zn-замещенных структур на его основе применена расчетная схема с использованием функционала плотности (DFT), обобщенная на случай структур с трансляционной симметрией (программный пакет SIESTA [17, 18]). Кристаллическую структуру GaN (гексагональная решетка) моделировали циклической системой в форме равномерно расширенной (вдоль основных векторов трансляций) элементарной ячейки, на которую накладывали циклические граничные условия. Расчеты проведены с использованием расширенной ячейки состава $[(\text{Ga}_2\text{N}_2)_{27}]_{27}$, состоящей из $(3 \times 3 \times 3) = 27$ элементарных ячеек (ЭЯ) (внутри квадратных скобок) (рис. 1, а), каждая из которых содержит $(3 \times 3 \times 3) = 27$ примитивных ячеек (в круглых скобках) (см. рис. 1, б). Конкретные расчеты показали, что переход к расширенной ячейке больших размеров не приводит к существенному изменению рассчитываемых электронно-энергетических характеристик GaN.

Поскольку выбранная расширенная ячейка включает в себя $27 \times 27 = 729$ примитивных ячеек, столько же точек \mathbf{k} содержит зона Бриллюэна соответствующей циклической системы. Эти точки совпадают с симметричными точками гексагональной зоны Бриллюэна (см. рис. 1, в), и по ним проводится суммирование при расчете электронной плотности $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{n}, \mathbf{k}}|^2$, от ко-

торой зависит обменно-корреляционный потенциал ($\varphi_{\mathbf{n}, \mathbf{k}}$ — волновая функция электрона (одноэлектронная орбиталь); \mathbf{k} — волновой вектор; \mathbf{n} — номер заполненной энергетической зоны).

В соответствии с теорией функционала плотности $\rho(\mathbf{k})$ однозначно определяет эффективный одноэлектронный потенциал, который содержит слагаемые, отвечающие энергии взаимодействия электрона с атомными остовами, кулоновскую часть взаимодействия с усредненным полем остальных электронов и обменно-корреляционный член $v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ (E_{xc} — обменно-

корреляционная энергия) [19]. Одноэлектронные орбитали φ_i находят самосогласованным решением уравнений Кона—Шэма

$$(\hat{T}_i + e v_{\text{эфф}}(\mathbf{r})) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

(\hat{T}_i — оператор кинетической энергии i -го электрона; ε_i — энергия i -го электрона).

В данной работе использован обменно-корреляционный потенциал Беке—Ли—Янга—Парра [20, 21] и базис валентных двухэкспонентных псевдоорбиталей с включением поляризованных орбиталей, которые имеют то же самое главное квантовое число, что и валентные

орбитали (DZP-базис). Влияние остовных электронов учитывали введением эффективного остовного потенциала Труллье—Мартинсона—Клейнмана—Биландера [22, 23]. Численное интегрирование по пространственным координатам проводили с применением сетки интегрирования, отвечающей обрезанию в разложении φ_i по плоским волнам волн с энергией, превышающей 150 Ry.

Переход от идеальной структуры GaN к структурам $Y_xCa_{1-x}N$ ($Y \equiv Ti; Zn$) проводили замещением в ЭЯ m атомов Ga на m атомов Y, причем рассмотрены случаи $m = 1, 3, 5, 7, 9$ (им соответствуют концентрации допанта $x = m/54$). Замещаемые атомы Ga выбирали внутри ЭЯ так, чтобы расстояние между ними было наибольшим. Расчет проведен с полной оптимизацией геометрии рассматриваемых структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для бездефектного GaN получены следующие постоянные решетки $a = b = 3,33 \text{ \AA}$ ($a_{\text{экср}} = b_{\text{экср}} = 3,18 \text{ \AA}$), $c = 5,43 \text{ \AA}$ ($c_{\text{экср}} = 5,18 \text{ \AA}$) (в соответствии с рис. 1 $a = b = t_x/3 = t_y/3$; $c = t_z/3$; t_x, t_y, t_z — векторы трансляции ЭЯ). Отметим, что в [24] величины a и b были получены (DFT-подход с обменно-корреляционным потенциалом Пердью, Бурке, Эрзерхофа [25]) также несколько завышенными по сравнению с экспериментальными данными, при этом отношение c/a получено таким же, как в настоящей работе и в соответствии с экспериментом ($c/a \approx 1,63$). Полученным значениям a, b и c отвечают длины связей $R(\text{Ga—N}) \approx 2,0 \text{ \AA}$ (экспериментальное значение $1,95 \text{ \AA}$). При переходе к Ti-замещенным структурам $R(\text{Ti—N})$ и $R(\text{Ga—N})$ с точностью до $0,05 \text{ \AA}$ остаются равными $R(\text{Ga—N})$ в незамещенной структуре. В случае же Zn-замещенных структур три связи Zn—N почти не изменяются, а четвертая связь Zn—N при малых концентрациях допанта удлиняется до $R(\text{Zn—N}) \approx 2,7 \text{ \AA}$ (образуется искаженный вдоль этой связи тетраэдр, внутри которого расположен атом цинка). При больших концентрациях дефекта длины связей Zn—N выравниваются до величины $2,0 \div 2,2 \text{ \AA}$ за счет того, что изменяются размеры примитивных ячеек (увеличиваются для ячеек с дефектом до $3,5 \text{ \AA}$ и уменьшаются для ячеек, не содержащих дефект, до $3,2 \text{ \AA}$).

Расчеты показали, что для всех величин m наиболее выгодны (по минимуму полной энергии, приходящейся на одну элементарную ячейку) структуры с максимально возможным спином. Это означает, что для любого (ненулевого) параметра x (по крайней мере, из рассмотренных нами) структуры $Y_xGa_{1-x}N$ — магнитно активны, т.е. представляют собой разбавленные магнитные полупроводники. Отметим, что аналогичный результат получен в [13] для Ti/GaN и в [15] для Zn/GaN, но только для одного значения $x = 0,0625$. Магнитные моменты атомов (в единицах магнетона Бора) с ростом m (от 1 до 9) изменяются следующим образом: а) для $Ti_xGa_{1-x}N$ от 1,10 до $1,06 \div 1,12$ (Ti); от $-0,001$ до $-0,03$ (Ga); от $-0,002$ до $-0,005$ ($N_{(\text{Ga})}$); от $-0,04$ до $-0,08$ ($N_{(\text{Ti})}$); б) для $Zn_xGa_{1-x}N$ от 0,01 до $0,04 \div 0,06$ (Zn); от $-0,02$ до $-0,01$ (Ga); от 0,075 до 0,13 ($N_{(\text{Ga})}$); от $0,04 \div 0,67$ до $0,13 \div 0,60$ ($N_{(\text{Zn})}$). Отметим, что в Ti-замещенных структурах магнитные моменты локализованы преимущественно на атомах титана, а в Zn-замещенных структурах — на атомах азота, окружающих атомы цинка.

Расчитанные дисперсионные кривые $\epsilon(\mathbf{k})$ и соответствующие им плотности состояний $\eta(\epsilon)$ для GaN и, в качестве примера, для одной из допированных структур — $Y_{1/6}Ga_{5/6}N$ ($Y \equiv Ti; Zn$) приведены на рис. 2. На рис. 3 представлена общая схема энергетического спектра электронов, в табл. 1—3 — энергетические характеристики одноэлектронных состояний для всех расчитанных структур. Анализ этих результатов позволяет сделать следующие выводы.

Т а б л и ц а 1

Энергетические характеристики (эВ) спектра одноэлектронных состояний бездефектной структуры гексагонального нитрида галлия

$(\epsilon'_s)^{\alpha;\beta}$	$(\epsilon''_s)^{\alpha;\beta}$	$\Delta\epsilon_s^{\alpha;\beta}$	$(\epsilon'_p)^{\alpha;\beta}$	$(\epsilon''_p)^{\alpha;\beta}$	$\Delta\epsilon_p^{\alpha;\beta}$	$\Delta\epsilon_{sp}$	μ_α	μ_β	$\tilde{\epsilon}'_p$	$\tilde{\epsilon}''_p$	ϵ_c
-19,82	-17,30	2,52	-11,08	-4,90	6,18	6,22	-4,2215	-4,2215	-10,18	-6,18	-3,18

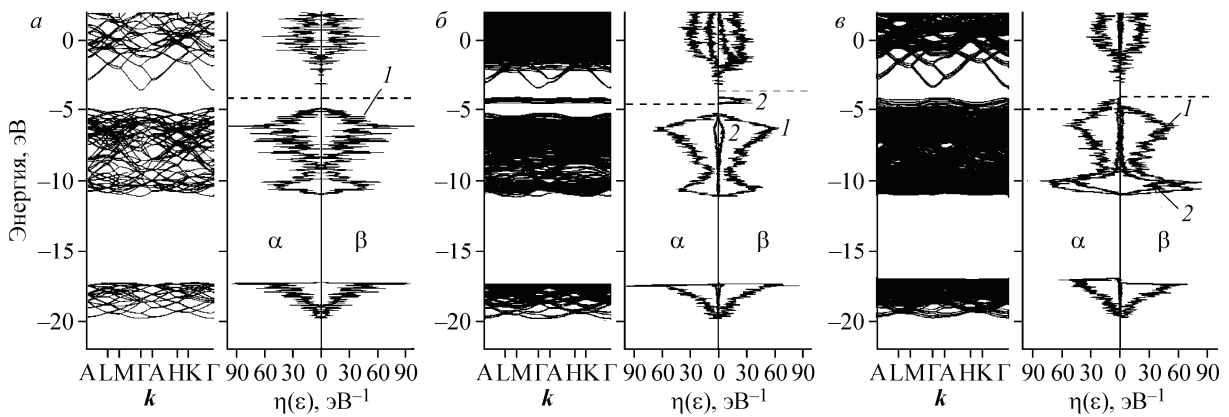


Рис. 2. Дисперсионные кривые $\epsilon(k)$, плотности состояний $\eta(\epsilon)$ (1 — полная; 2 — вклад орбиталей атомов Y): а — GaN, б — $\text{Ti}_{1/6}\text{Ga}_{5/6}\text{N}$, в — $\text{Zn}_{1/6}\text{Ga}_{5/6}\text{N}$ (пунктиром отмечено положение уровней химического потенциала α - и β -электронов)

Валентная зона бездефектного GaN состоит из двух подзон, преимущественный вклад в которые вносят $2s$ - и $2p$ -орбитали атомов азота. Нижняя $2s$ -подзона уже верхней $2p$ -подзоны более чем в 2 раза. Эти подзоны разделены энергетической щелью $\Delta\epsilon_{sp}$, которая уже, чем ширина $2s$ -подзоны, но шире, чем ширина $2p$ -подзоны. В зону вакантных состояний преимущественный вклад вносят валентные орбитали атомов Ga. Энергетическая щель между верхней границей $2p$ -подзоны и нижней границей зоны вакантных состояний составляет $\approx 2,2$ эВ, что ниже экспериментального значения 3,4 эВ. Отметим, что в зонных расчетах с применением схемы теории функционала плотности характеристики валентных зон обычно получаются вполне удовлетворительными, а энергии вакантных орбиталей несколько заниженными [26]. В [27] рассчитана электронно-энергетическая структура гексагонального GaN методом локального когерентного потенциала с использованием кластерной версии МТ-приближения в рамках теории многократного рассеяния. Для ширины верхней валентной $2p_N$ -подзоны было получено значение $\approx 7,1$ эВ. Примерно такое же значение получено в работе [24], в которой расчет GaN выполнен в рамках DFT-подхода с обменно-корреляционным потенциалом PBE [25]. В наших расчетах для $\Delta\epsilon_p$ получена величина $\approx 6,2$ эВ. Что касается формы кривой $\eta(\epsilon)$ для этой подзоны, то она хорошо совпадает с данными [24, 27] (имеются два максимума при $\epsilon = \epsilon'_p$ и $\epsilon = \epsilon''_p$ с такой же величиной отношения плотностей состояний $\eta(\epsilon'_p)/\eta(\epsilon''_p)$). Отметим также, что рассчитанная нами зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 (характеризует поглотительную способность GaN) как функции энергии поглощенных фотонов (рис. 4) хорошо совпадает как с экспериментальной зависимостью $\epsilon_2(\hbar\omega)$, так и с рассчитанными в [28] кривыми.

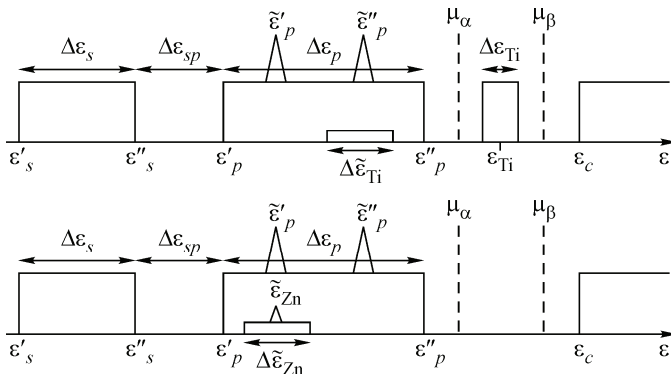


Рис. 3. Схема энергетического спектра электронов GaN, Ti/GaN и Zn/GaN

Т а б л и ц а 2

Зависимость энергетических характеристик (эВ) спектра одноэлектронных состояний $Ti_xGa_{1-x}N$ от концентрации x допанта

x	1/54	3/54	5/54	7/54	9/54
$(\epsilon'_s)^{\alpha;\beta}$	-19,83	-19,84	-19,85	-19,85	-19,85
$(\epsilon''_s)^{\alpha;\beta}$	-17,29	-17,29	-17,30	-17,34	-17,40
$\Delta\epsilon_s^{\alpha;\beta}$	2,54	2,56	2,55	2,51	2,45
$(\epsilon'_p)^{\alpha;\beta}$	-11,09	-11,11	-11,13	-11,15	-11,17
$(\epsilon''_p)^{\alpha;\beta}$	-4,94	-5,02	-5,11	-5,20	-5,30
$\Delta\epsilon_p^{\alpha;\beta}$	6,15	6,09	6,02	5,95	5,87
$\Delta\epsilon_{sp}$	6,20	6,18	6,17	6,19	6,23
μ_α	-3,64	-2,86	-2,60	-2,84	-3,60
μ_β	-4,26	-4,34	-4,42	-4,49	-4,57
$\tilde{\epsilon}'_p$	-10,42	-10,75	-10,88	-10,81	-10,54
$\tilde{\epsilon}''_p$	-6,17	-6,17	-6,19	-6,23	-6,29
ϵ_c	-3,20	-3,26	-3,36	-3,48	-3,64

Для Y-замещенных структур как для α -, так и для β -электронов (α - и β -электроны имеют противоположно направленные спины) нижняя граница ϵ'_s 2s-подзоны почти не изменяется, за исключением Zn-замещенных структур с большой концентрацией атомов Zn (в этом случае ϵ'_s сдвигается в область больших энергий на $\approx 0,2$ эВ (для α -электронов) или на $\approx 0,15$ эВ (для β -электронов); верхняя граница ϵ''_s 2s-подзоны как для α -, так и для β -электронов изменяется только при больших концентрациях допанта, причем в случае замещения атомами Ti (α - и β -поляризации) ϵ''_s смещается в область более низких энергий (на $\approx 0,1$ эВ), а в случае замещения атомами Zn — более высоких энергий на $\approx 0,3$ эВ для α -поляризации, а для β -поляризации — в область более низких энергий на величину от $\approx 0,01$ (при $m = 1$) до $0,1$ эВ (при $m = 5$), и при дальнейшем росте концентрации возвращается к значению, характерному для бездефектной структуры; ширина 2s-подзоны в случае Ti-допанта уменьшается на $\approx 0,05$ — $0,10$ эВ, а в случае Zn-допанта уменьшается на величину от $\approx 0,01$ при $m = 1$ (для α - и β -поляризации) до $\approx 0,1$ при $m = 5$ (α -поляризация) и $\approx 0,15$ эВ при $m = 5$ (β -поляризация), а при дальнейшем росте концентрации Zn-допанта увеличивается на $\approx 0,1$ (α -поляризация) или $\approx 0,5$ эВ (β -поляризация).

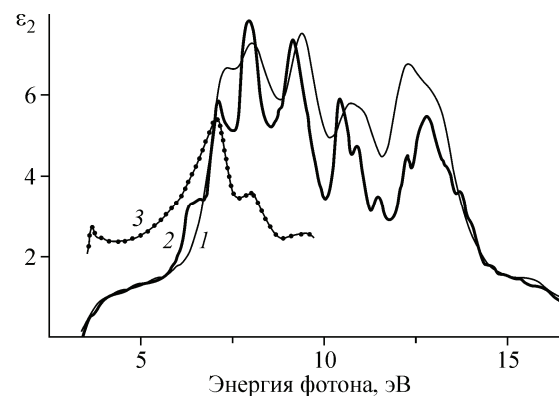
Нижняя граница ϵ'_p 2p-подзоны для Ti-допанта смещается в область меньших энергий на величину от $\approx 0,01$ ($m = 1$) до $\approx 0,05$ эВ ($m = 9$),

Т а б л и ц а 3

Зависимость энергетических характеристик (эВ) спектра одноэлектронных состояний $Zn_xGa_{1-x}N$ от концентрации x допанта

x	1/54	3/54	5/54	7/54	9/54
$(\epsilon'_s)^\alpha$	-19,79	-19,74	-19,69	-19,65	-19,62
$(\epsilon''_s)^\alpha$	-17,32	-17,32	-17,27	-17,16	-17,00
$\Delta\epsilon_s^\alpha$	2,47	2,42	2,42	2,49	2,62
$(\epsilon'_s)^\beta$	-19,83	-19,84	-19,82	-19,79	-19,74
$(\epsilon''_s)^\beta$	-17,35	-17,41	-17,43	-17,40	-17,32
$\Delta\epsilon_s^\beta$	2,48	2,42	2,39	2,39	2,42
$(\epsilon'_p)^\alpha$	-11,09	-11,10	-11,08	-11,05	-11,00
$(\epsilon''_p)^\alpha$	-4,65	-4,27	-4,06	-4,01	-4,13
$\Delta\epsilon_p^\alpha$	6,44	6,82	7,02	7,04	6,87
$(\epsilon'_p)^\beta$	-11,09	-11,10	-11,11	-11,10	-11,09
$(\epsilon''_p)^\beta$	-4,88	-4,84	-4,79	-4,74	-4,68
$\Delta\epsilon_p^\beta$	6,21	6,27	6,32	6,37	6,41
μ_α	-4,78	-5,54	-5,81	-5,59	-4,89
μ_β	-4,20	-4,16	-4,11	-4,05	-3,99
$\tilde{\epsilon}'_p$	-10,42	-10,72	-10,77	-10,57	-10,13
$\tilde{\epsilon}''_p$	-6,14	-6,08	-6,04	-6,03	-6,05
ϵ_c	-3,55	-4,02	-4,14	-3,91	-3,32

Рис. 4. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 от энергии фотонов ($\hbar\omega$): рассчитанные в настоящей работе (1) и в [28] (2), экспериментальная кривая (3)



для Zn-допанта — в область больших энергий (для α -поляризации) на величину от $\approx 0,01$ ($m = 1$) до $\approx 0,08$ эВ ($m = 9$), а для β -поляризации ε_p'' почти не изменяется. Верхняя граница ε_p'' $2p$ -подзоны смещается: а) в случае Ti- допанта в область более низких энергий на величину от $\approx 0,05$ (при низких концентрациях) до $\approx 0,4$ эВ (при высоких концентрациях); б) в случае Zn-допанта в область более высоких энергий на величину $\Delta\varepsilon_p''$ от $\approx 0,25$ (α -поляризация) или от $\approx 0,02$ (β -поляризация) до $\approx 0,9$ эВ (α -поляризация) или $\approx 0,2$ эВ (β -поляризация) ($\Delta\varepsilon_p''$ растет с ростом концентрации допанта). В результате ширина $\Delta\varepsilon_p$ $2p$ -подзоны для Ti-допанта уменьшается на $\approx 0,05$ — $0,30$ эВ, а для Zn-допанта увеличивается на $\approx 0,25$ — $0,70$ эВ (α -поляризация) или на $\approx 0,03$ — $0,20$ эВ (β -поляризация).

При замещении в GaN атомов Ga на атомы Ti (вносит один дополнительный электрон по сравнению с атомом Ga) или Zn (недостаток одного электрона по сравнению с атомом Ga) в области запрещенных (для GaN) энергий появляются либо донорные состояния (в случае Ti-допанта), либо акцепторные состояния (в случае Zn-допанта). Донорные состояния занимают энергетический интервал $\Delta\varepsilon_{Ti}$ примерно в середине области запрещенных энергий, а акцепторные состояния — интервал, примыкающий к верхней границе $2p$ -подзоны.

Максимум плотности Ti-донорных состояний с ростом концентрации допанта смещается в область более низких энергий от $\varepsilon_{Ti} \approx -4,3$ ($m = 1$) до $\approx -4,5$ эВ ($m = 9$). Ширина подзоны Ti-донорных состояний увеличивается с ростом концентрации дефекта от $\approx 0,15$ ($m = 1$) до $\approx 0,5$ эВ ($m = 9$).

Поскольку интересующие нас состояния систем Ti/GaN и Zn/GaN высокоспиновые (см. выше) (количество α - и β -электронов неодинаковое), то имеет смысл вводить химический потенциал μ отдельно для α - и β -электронов. В случае Ti-допантов величина μ_α с ростом концентрации дефекта смещается в область более низких энергий на величину от $\approx 0,05$ ($m = 1$) до $\approx 0,35$ эВ ($m = 9$). Что касается величины μ_β , то при $m = 1$ она увеличивается на $\approx 0,6$ эВ; при $m = 9$ смещение в область более высоких энергий достигает максимума $\approx 1,6$ эВ; при дальнейшем росте концентрации допанта снижается к значению, характерному для $m = 1$. В случае Zn-допанта величина μ_α смещается в область более низких энергий на $\approx 0,6$ ($m = 1$) и $1,6$ эВ ($m = 5$), а при дальнейшем росте концентрации допанта μ_α возрастает на $\approx 0,7$ эВ (при $m = 9$). Химический потенциал μ_β линейно возрастает с ростом m на величину от $\approx 0,02$ ($m = 1$) до $\approx 0,20$ эВ ($m = 9$).

Плотность состояний электронов в $2p$ -валентной подзоне имеет два максимума (при энергиях $\tilde{\varepsilon}_p'$ и $\tilde{\varepsilon}_p''$). В случае Ti-допанта $\tilde{\varepsilon}_p'$ смещается в область более низких энергий на $\approx 0,25$ ($m = 1$), $\approx 0,7$ ($m = 5$) и $\approx 0,35$ эВ ($m = 9$); $\tilde{\varepsilon}_p''$ при всех концентрациях допанта остается примерно такой же, как для исходного GaN, кроме $m = 9$ (уменьшается на $0,1$ эВ). В случае же Zn-допанта $\tilde{\varepsilon}_p'$ уменьшается с ростом m от 1 до 5 на величину от $\approx 0,25$ до $\approx 0,5$ эВ соответственно, а при дальнейшем росте концентрации допанта $\tilde{\varepsilon}_p'$ увеличивается на $\approx 0,05$ эВ по сравнению с бездефектной структурой; $\tilde{\varepsilon}_p''$ смещается в область более высоких энергий на величину от $\approx 0,04$ ($m = 1$) и до $\approx 0,15$ эВ ($m = 9$).

В энергетическом спектре структур Ti/GaN в верхней части $2p$ -подзоны появляются состояния, отвечающие связывающим орбиталам связей Ti—N. Эти состояния образуют энергетический интервал, который увеличивается с ростом концентрации дефекта от ≈ 1 (при $m = 1$) до ≈ 4 эВ (при $m = 9$).

В случае Zn-допанта в нижней части $2p$ -подзоны появляются состояния, отвечающие связывающим орбиталам связей Zn—N. Парциальная плотность этих состояний характеризуется максимумом при энергии $\tilde{\varepsilon}_{Zn}$ и шириной энергетического интервала $\Delta\tilde{\varepsilon}_{Zn}$. Величина $\tilde{\varepsilon}_{Zn}$ с ростом концентрации допанта смещается в область более низких энергий от $\approx -10,0$ (при $m = 1$) до $\approx -10,3$ эВ (при $m = 9$), а $\Delta\tilde{\varepsilon}_{Zn}$ возрастает от $\approx 2,1$ (при $m = 1$) до ≈ 3 эВ (при $m = 9$).

Положение нижней границы зоны вакантных состояний ε_c в случае Ti-допанта уменьшается на величину от $\approx 0,02$ ($m = 1$) до $\approx 0,45$ эВ ($m = 9$). Для Zn-допанта смещение ε_c в область более низких энергий немонотонно: оно уменьшается от $\approx 0,35$ ($m = 1$) до $\approx 1,0$ эВ ($m = 5$), затем увеличивается до $\approx 0,15$ эВ ($m = 9$).

Отметим, что учет релаксации структур, обусловленной дефектами замещения, существенно изменяет энергетические характеристики спектров одноэлектронных состояний. Кривые зависимости от концентрации допантов величин ε'_s , ε''_s , ε'_p , $\Delta\varepsilon_{sp}$, $\tilde{\varepsilon}'_p$, $\tilde{\varepsilon}''_p$ смещаются в область более высоких энергий в среднем на величину $\approx 0,3 \div 1,1$ эВ; $\Delta\varepsilon_s$, $\Delta\varepsilon_p$ — в область более низких энергий в среднем на величину $\approx 0,6 \div 0,9$ эВ, $\mu_\alpha(\text{Ti/GaN})$ почти не изменяется, $\mu_\beta(\text{Ti/GaN})$, $\mu_\alpha(\text{Zn/GaN})$ и $\mu_\beta(\text{Zn/GaN})$ сдвигаются в область более низких энергий в среднем на $\approx 0,16$, $0,41$ и $0,18$ эВ соответственно. Нижняя граница области вакантных состояний смещается в область меньших энергий в среднем на $\approx 0,7$ и $1,2$ эВ в случае Ti/GaN и Zn/GaN соответственно.

Отметим также, что учет релаксации не приводит к заметному сдвигу положения максимума плотности состояний ε_{Ti} , обусловленных орбиталями атомов титана (эта энергия соответствует примерно середине области запрещенных энергий). Что же касается состояний, обусловленных орбиталями атомов цинка, то их энергии смещаются в сторону больших энергий в среднем на $\approx 0,35$ эВ (в случае неучета релаксации структуры они примыкали к верхней границе $2p_N$ -подзоны).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В данной работе с применением DFT-подхода с полной оптимизацией геометрии изучены спектры одноэлектронных состояний (структура энергетических зон) гексагонального нитрида галлия и GaN, модифицированного донорными (Ti) и акцепторными (Zn) элементами. Корректность проведенного расчета обусловлена удовлетворительным согласием полученных электронно-энергетических и оптических характеристик GaN как с результатами расчета других авторов, так и с экспериментом.

2. Замещение в структуре GaN атомов галлия атомами титана (донорный допант): а) не приводит к существенной релаксации кристаллической структуры; б) приводит к появлению подзоны (ширина которой возрастает с увеличением концентрации допанта) донорных состояний с максимумом плотности состояний электронов в центре зоны запрещенных (для GaN) состояний.

3. Введение в структуру GaN акцепторного Zn-допанта приводит к следующему: а) при малых концентрациях допанта имеет место существенная релаксация структуры преимущественно в области локализации допанта и его ближайшего окружения; б) при больших концентрациях допанта существенно искажаются примитивные ячейки, отвечающие недопированной структуре: размер ячеек, атомы галлия в которых замещены атомами цинка, увеличивается, а ячеек, в которых атомы галлия остаются незамещенными — уменьшается; в) вблизи потолка верхней валентной $2p_N$ -подзоны образуется узкая подзона акцепторных состояний; г) имеет место небольшой сдвиг относительно друг друга α - и β - $2p_N$ -подзон, который увеличивается с ростом концентрации допанта.

4. Структурная релаксация, обусловленная допированием, для всех концентраций допанта приводит также: а) к смещению границ валентных подзон в область более высоких энергий; б) к смещению нижней границы зоны вакантных состояний в область более низких энергий; в) к уменьшению ширины валентных подзон и области запрещенных энергий.

5. Введение в структуру GaN как донорного Ti-, так и акцепторного Zn-допанта приводит к появлению спинового магнетизма (образуются магнитные полуметаллы), причем с увеличением концентрации допантов намагниченность (магнитный момент, приходящийся на единицу объема вещества) увеличивается. При этом магнитные моменты преимущественно локализованы для структур Ti/GaN на атомах титана, а для Zn/GaN — на атомах азота, окружающих атомы цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А., Данилин В., Жукова Т. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2007. – № 4. – С. 68.
2. AlShaikhi A., Saswati Barman, Srivastava G.P. // Phys. Rev. B. – 2010. – **81**. – P. 1.
3. Danilchenko B.A., Obukhov I.A., Paszkiewicz T. et al. // Solid State Comm. – 2007. – **144**. – P. 7.
4. Kawamura T., Kangawa Y., Kakimoto K. // J. Crystal Growth. – 2005. – **1-2**. – P. 197.
5. Yu X.G., Liang X.G. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – **16**. – P. 1711.
6. Leszczynski M. // Nanofair 2004. New Ideas for Industry. – 2004. – **1839**. – P. 59.
7. Xiaojun Ye, Xiaopeng Zhu, Yun Xu et al. // Chin. J. Semicond. – 2004. – **25**. – P. 1004.
8. Alahmadi N.A., Harrison I., Badr K.H. // Internat. Semicond. Device Res. Symposium. – 2007. – P. 712.
9. Philip A. Shields, Martin D.B. Charlton, Tom Lee et al. // J. Select. Top. Quant. Electron. – 2009. – **15**. – P. 1269.
10. Nakamura S. et al. // Jap. J. Appl. Phys. Part II. – 1999. – **38**, N 7a. – P. 3976.
11. Amano H., Kito M., Hiramatsu K., Akasaki I. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – **28**. – P. L2112.
12. Liu C., Yun F., Morkoc H. // J. Mater. Sci.: materials in electronics. – 2005. – **16**. – P. 555 – 597.
13. Xiong Zh. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2007. – **443**. – P. 92 – 94.
14. Di Valentin C. // J. Chem. Phys. – 2010. – **114**. – P. 7054 – 7062.
15. Xing H. et al. // Acta Phys. Sinica. – 2009. – **58**. – P. 3324 – 3330.
16. Lee S.H. et al. // J. Ceram. Proc. Res. – 2010. – **11**. – P. 273 – 276.
17. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**. – P. 2745.
18. Ordej'on P. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2000. – **217**. – P. 335.
19. Koch W., Holthausen M.C. A chemist's guide to density functional theory. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
20. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**. – P. 3098.
21. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785.
22. Troullier N., Martins J.L. // Phys. Rev. B. – 1991. – **43**. – P. 1993.
23. Kleinman L., Bylander D.M. // Phys. Rev. Lett. – 1982. – **48**. – P. 1425.
24. Li E., Hou L., Li L. et al. // J. Phys.: Conference Series. – 2011. – **276**. – P. 012044.
25. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
26. Горкавенко Т.В., Зубкова С.М., Русина Л.Н. // ФизТП. – 2007. – **41**. – С. 661.
27. Илясов В.В., Жданова Т.П., Никифоров И.Я. // ФТТ. – 2006. – **48**. – С. 614.
28. Соболев В.В., Стерхова М.А. // Светодиоды и лазеры. – 2003. – № 1-2. – С. 87.