



Politechnika Wroclawska

Dziedzina: Nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: Nauki Fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania obliczeniowe z zasad pierwszych
kryształów półprzewodnikowych o strukturze
wurcytu i blendy cynkowej do zastosowań w
optoelektronice**

Mgr inż. Jakub Ziembicki

Promotor: dr hab. inż. Paweł Scharoch

Promotor pomocniczy: dr inż. Maciej Polak

Słowa kluczowe: teoria funkcjonału gęstości (DFT), materiały półprzewodnikowe,
symulacje komputerowe, właściwości elektronowe, optoelektronika

Wrocław 2024

PODZIĘKOWANIA

Chciałbym podziękować swoim promotorom Profesorowi Pawłowi Scharochowi oraz Doktorowi Maćkowi Polakowi za wypromowanie mojej pracy, nieocenione wsparcie merytoryczne oraz pomoc w mobilizacji podczas powstawania tej pracy.

Składam też podziękowania dla Profesora Roberta Kudrawca za wsparcie merytoryczne i finansowe, bez których ta praca nie byłaby możliwa.

W końcu chciałbym podziękować Koleżankom i Kolegom z Katedry Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych za stworzenie przyjaznej atmosfery w pracy, która ułatwia współpracę i wymianę doświadczeń naukowych. W szczególności dziękuję Miłoszowi Rybakowi i Arturowi Hermanowi za wsparcie moralno-duchowe i stworzenie forum do swobodnej wymiany myśli naukowej.

STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie różnych politypów półprzewodników grupy IV i III-V za pomocą numerycznego modelowania teoretycznego. W tym celu zastosowano szeroki wachlarz technik obliczeniowych bazując na teorii funkcjonału gęstości. Wyniki zostały przeanalizowane oraz porównane z aktualnym stanem wiedzy. Szerokie spektrum badanych materiałów i właściwości pozwoliło na przedyskutowaniu najważniejszych trendów chemicznych.

Pierwszy rozdział stanowi opis metody badawczej. Z podstawowego hamiltonianu wielociałowego wyprowadzono metodę DFT, przedstawiono twierdzenie Hohenberga-Kohna i równania Kohna-Shama. Następnie omówiono najważniejsze przybliżenia stosowane w DFT. W końcu krótko opisano model $k \cdot p$ stosowany w tej pracy oraz badaną grupę materiałową.

W drugim rozdziale zbadano właściwości półprzewodników III-V w strukturze krystalograficznej blendy cynkowej oraz wurcytu. Na początku wyznaczono właściwości fizyczne takie jak parametry geometryczne, energię formacji, stałe elastyczne oraz piezoelektryczne. Przeprowadzono obszerną dyskusję właściwości elektronowych czyli struktur pasmowych, przerw wzbronionych, rozszczepień pasm czy względnego położenia pasm. Opisano także wpływ naprężeń na strukturę pasmową.

W trzecim rozdziale przeprowadzono kompleksowe badanie czterech faz krystalograficznych półprzewodników grupy IV oraz ich związków binarnych. Wyznaczono równowagowe geometrie oraz współczynniki sprężystości objętościowej, użyto wcześniej zaproponowanego modelu do opisu stabilności różnych politypów. Również tutaj duży nacisk został położony na analizę właściwości elektronowych, z uwzględnieniem przerw wzbronionych. Przeprowadzono przegląd materiałów pod względem ich potencjalnego zastosowanie w optoelektronice, uwzględniając aktualny stan wiedzy w tym zakresie.

W ostatnim rozdziale zbadano wpływ mieszania azotku galu z różnymi atomami z grupy III i V na strukturę elektronową. W tym celu użyto metody superkomórkowej połączonej z specjalnymi strukturami quasilosowymi oraz metodą odwijania struktury pasmowej. Analiza pokazała, że zastępowanie azotu innymi atomami grupy V wprowadza w przerwie nowe stany, co dla przypadku mieszania z arsenem zostało potwierdzone eksperymentalnie. Z drugiej strony zastępowanie galu przez glin i aluminium nie wprowadza żadnych nowych stanów, zmienia jedynie przerwę wzbronioną. Efekt został wytłumaczony poprzez dystorsję geometrii struktury GaN przez atomy grupy V. Jako powód wskazano różnicę w wielkościach atomów oraz elektroujemnościach.

ABSTRACT

The purpose of this doctoral dissertation was to investigate various polytypes of group IV and III-V semiconductors using numerical theoretical modeling. To achieve this, a wide range of computational techniques based on density functional theory (DFT) were employed. The results were analyzed and compared with the current state of knowledge. The broad spectrum of studied materials and properties allowed for the discussion of the most important chemical trends.

The first chapter provides a description of the research methodology. The DFT method was derived from the fundamental many-body Hamiltonian, and the Hohenberg-Kohn theorem and Kohn-Sham equations were presented. The key approximations used in DFT were then discussed. Finally, the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ model used in this work and the group of materials studied were briefly described.

In the second chapter, the properties of III-V semiconductors in the zinc blende and wurtzite crystal structures were investigated. Initially, physical properties such as geometric parameters, formation energy, elastic constants, and piezoelectric constants were determined. A comprehensive discussion of electronic properties, including band structures, band gaps, band splittings, and relative band positions, was conducted. Finally the influence of strain on the band structure was described.

The third chapter presents a comprehensive study of four crystallographic phases of group IV semiconductors and their binary compounds. Equilibrium geometries and bulk modulus coefficients were determined, and a previously proposed model was used to describe the stability of different polytypes. Also in this chapter significant emphasis was placed on the analysis of electronic properties, including band gaps. A review of materials was conducted with respect to their potential application in optoelectronics, considering the current state of knowledge in this field.

In the final chapter, the impact on the electronic band structure of mixing gallium nitride with various group III and V atoms was examined. For this purpose, the supercell method combined with special quasirandom structures and band structure unfolding was used. The analysis showed that substituting nitrogen with other group V atoms introduces new states in the band gap, which for the case of mixing with arsenic was experimentally confirmed. On the other hand, substituting gallium with aluminum and indium does not introduce any new states but only changes the band gap. The effect was explained by the distortion of the GaN geometry by group V atoms, attributed to differences in atomic sizes and electronegativities.

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	1
1.1. Motywacja i hipoteza badawcza	1
1.2. Metoda badawcza	2
1.2.1. Teoria fundamentalna	2
1.2.2. Teoria funkcjonału gęstości (DFT)	3
1.2.3. Funkcjonał korelacyjno-wymienny	6
1.2.4. Przybliżenia numeryczne w DFT	6
1.2.5. Metoda $k \cdot p$	9
1.3. Badane materiały	10
2. Właściwości półprzewodników III-V w strukturze wurcytu	12
2.1. Motywacja	12
2.2. Wyniki	13
2.2.1. Stabilność kryształu	18
2.2.2. Właściwości elastyczne	19
2.2.3. Polaryzacja spontaniczna i właściwości piezoelektryczne	20
2.2.4. Właściwości elektronowe	22
2.3. Wnioski	29
2.4. Szczegóły obliczeń	29
3. Półprzewodniki grupy IV w strukturach 2H, 4H, 6H i 3C	33
3.1. Motywacja	33
3.2. Wyniki	35
3.2.1. Właściwości strukturalne	35
3.2.2. Stabilność politypów	37
3.2.3. Właściwości elektronowe	41
3.2.4. Względne położenie pasm	56
3.2.5. Dyskusja wyników	56
3.3. Wnioski	58
3.4. Szczegóły obliczeń	58
4. Struktura elektronowa azotku galu rozrzedzonym pierwiastkami grupy III i V	60
4.1. Motywacja	60
4.2. Wyniki	62
4.2.1. Model BAC	62
4.2.2. Obliczenia DFT	64

4.2.3. Porównanie obliczeń z eksperymentem	66
4.2.4. Mieszanie z innymi pierwiastkami	68
4.3. Wnioski	71
4.4. Szczegóły obliczeń	72
5. Podsumowanie	74
Bibliografia	76

1. WSTĘP

1.1. MOTYWACJA I HIPOTEZA BADAWCZA

Rozwój technologii półprzewodnikowej, w szczególności dla potrzeb optoelektroniki, wymaga materiałów, których właściwości fizyczne, takie jak na przykład przerwa wzbroniona, mogą być przestrajalne w szerokim zakresie i dostosowane do pożądanej funkcjonalności konkretnego urządzenia. Nową metodą spełniania tego zapotrzebowania jest inżynieria właściwości materiału poprzez różne politypy, czyli fazy krystalograficzne, które różnią się tylko w jednym z wymiarów komórki elementarnej poprzez sekwencję układania kolejnych warstw. Jest to szczególnie skuteczne w nanostrukturach, zwłaszcza nanodrutach, ponieważ w takich strukturach łatwiej niż w postaci objętościowej można kontrolować politypizm materiału.¹⁻³

Najbardziej znaczącym przykładem silnego politypizmu w powszechnych półprzewodnikach jest węgiel krzemu (SiC), z setkami różnych politypów obserwowanych eksperymentalnie.⁴ SiC jest materiałem o dużym znaczeniu przemysłowym, dlatego jego właściwości w różnych politypach były przedmiotem wielu badań.⁴⁻⁶ Nie ulega wątpliwości, że parametry materiałowe, takie jak przerwa wzbroniona czy stała sieci, różnią się między politypami. Dla stałej sieci zmiany są tylko niewielkie, ale dla przerwy wzbronionej różnice są znaczące. Dlatego ważne jest uwzględnienie dokładnych charakterystyk różnych politypów w strukturach zawierających mieszkankę różnych faz krystalograficznych węgla krzemu.

Jednakże zachowanie politypowe w SiC jest dość unikalne wśród półprzewodników grupy IV i III-V, ponieważ reszta zwykle ma jedną fazę krystalograficzną, która jest energetycznie silnie preferowana w normalnych warunkach, albo fazę blendy cynkowej albo fazę wurcytu. Osiągnięcie innych politypów tych materiałów jest trudne i wymaga wzrostu w ekstremalnych warunkach lub silnie nierównowagowych procesów. Dlatego przez długi czas inne politypy miały ograniczony potencjał zastosowania.

Ta sytuacja zmieniła się wraz z postępem technik wzrostu i rozwojem technologii nanostruktur. Charakteryzacja nanodrutów pokazała, że politypizm jest znacznie bardziej powszechny i kontrolowalny w tych niskowymiarowych strukturach niż w postaci objętościowej.¹⁻³ Dodaje to nowy stopień swobody w dostosowywaniu właściwości fizycznych nanostruktur, oprócz już szerokiego spektrum innych metod, takich jak efekt rozmiarowy, odkształcenia, mieszanie materiałów czy inżynieria heterostruktur. Otwiera to nowe możliwości dla technologii urządzeń półprzewodnikowych, jednakże dogłębne zrozumienie właściwości nanodrutów wymaga kompleksowych badań eksperymentalnych i teoretycz-

nych, ponieważ wiele efektów fizycznych występuje w tych strukturach jednocześnie. W szczególności istotne jest, aby najpierw dobrze zrozumieć właściwości faz metastabilnych w postaci objętościowej, ponieważ właściwości te wraz z dokładną geometrią nanostruktury w pełni determinują jej parametry.

Tematem niniejszej pracy doktorskiej są badania teoretyczne właściwości fizycznych najpowszechniej wykorzystywanych półprzewodników w ich stabilnych i metastabilnych fazach krystalograficznych. Wykorzystaną metodą badawczą jest modelowanie za pomocą teorii funkcjonału gęstości (DFT), która wydaje się być najbardziej uniwersalną metodą teoretyczną, ponieważ łączy ona możliwości przewidywania właściwości fizycznych z relatywnie niskimi kosztami obliczeniowymi. Centralnym obiektem badań są heksagonalne politypy półprzewodników grupy IV i III-V, które są najbardziej obiecujące pod względem zastosowań. Głównym przedmiotem tych badań są właściwości geometryczne i elektronowe, takie jak stałe sieciowe, struktury pasmowe, właściwości elastyczne i piezoelektryczne oraz porównanie tych właściwości między różnymi politypami. Zbadany jest także wpływ mieszania ze sobą różnych materiałów, na przykładzie azotku galu, który jest kluczowym materiałem w technologiach oświetleniowych.

1.2. METODA BADAWCZA

W celu przewidywania właściwości fizycznych kryształów półprzewodnikowych, wymagany jest model teoretyczny opisujący energie elektronów w kryształach. Rozdział ten poświęcony jest krótkiemu opisowi modeli i przybliżeń używanych w tej pracy do opisu właściwości elektronowych. W pierwszej sekcji, rozpoczynając od fundamentalnej teorii, jaką jest mechanika kwantowa, wyprowadzany jest hamiltonian elektronowy. Na podstawie tego hamiltonianu, w drugiej sekcji wprowadzana jest teoria DFT. W trzeciej sekcji opisano używane w DFT przybliżenia funkcjonału korelacyjno-wymennego. W czwartej sekcji opisane są przybliżenia numeryczne stosowane w obliczeniach DFT. W końcu piąta sekcja poświęcona jest formalizmowi $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, który jest używany razem z DFT do opisu właściwości elektronowych.

1.2.1. Teoria fundamentalna

Ogólna forma hamiltonianu opisującego układ wieloatomowy może być zapisana w postaci (w jednostkach atomowych):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,J} \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J}' \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.1)$$

gdzie małe indeksy w sumach oznaczają elektrony, a duże jądra atomowe, M oznacza masę atomową, Z oznacza liczbę atomową, a sumy primowane oznaczają sumowanie po parach indeksów, które nie są identyczne. Rozwiązanie równania (1.1) wymaga dużej liczby uproszczeń. Można zdefiniować dużo różnych modeli teoretycznych, które różnią się zestawem przyjętych przybliżeń.

Pierwszym przybliżeniem, które jest zazwyczaj przyjmowane, jest przybliżenie Borna - Oppenheimera (lub adiabatyczne), które rozdziela ruchy jąder atomowych i elektronów. To przybliżenie wynika z faktu, że jądra atomowe są znacznie cięższe od elektronów i w rezultacie ich ruch jest również znacznie wolniejszy. Elektrony reagują na ruch jąder niemal natychmiast, a jądra nie mogą śledzić znacznie szybszego ruchu elektronów, widzą tylko czasowo uśredniony potencjał pochodzący od elektronów. W myśl tego przybliżenia, w równaniu (1.1) tylko położenia elektronów są traktowane jako zmienne, a położenia jąder atomowych są traktowane jako parametry i ustawione na ustalone wartości \mathbf{R} .

Drugim najczęściej używanym przybliżeniem jest podział elektronów na elektrony walencyjne i elektrony związane z jądrem atomowym. Elektrony pochodzące z wypełnionych orbitali są zlokalizowane w bliskim sąsiedztwie jąder atomowych i nie uczestniczą w wiązaniach chemicznych. W rezultacie mogą być traktowane razem z jądrami atomowymi jako jedna efektywna cząstka, tzw. rdzeń atomowy. Powoduje to zmniejszenie liczby elektronów, które musimy uwzględnić w równaniu (1.1), ponieważ od teraz indeksy elektronów oznaczają tylko elektrony walencyjne, a indeksy jąder oznaczają rdzenie atomowe. Zazwyczaj podejście to wiąże się z wprowadzeniem efektywnego potencjału od rdzeni atomowych, który będzie uwzględniał ekranowanie dodatniego ładunku jądra atomowego przez elektrony z wypełnionych powłok elektronowych.

Uwzględniając oba wspomniane wyżej przybliżenia, hamiltonian opisujący energię elektronów walencyjnych może być zapisany jako:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,J} \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} \quad (1.2)$$

Ten problem jest nadal numerycznie nierozwiązywalny dla systemów z dużą liczbą elektronów, dlatego potrzebne są dalsze przybliżenia. W następnym rozdziale krótko opisano podejście DFT, które jest główną metodą badawczą w tej pracy.

1.2.2. Teoria funkcjonału gęstości (DFT)

Punktem wyjścia dla DFT jest hamiltonian elektronowy (1.2), który można przepisać w postaci:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.3)$$

gdzie człon oddziaływania elektron-rdzeń atomowy został zapisany jako zewnętrzny

potencjał dla elektronów $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$. Dla systemów opisanych przez równanie (1.2), Hohenberg i Kohn udowodnili w 1964 roku twierdzenie nazwane ich imionami,⁷ które mówi że energia stanu podstawowego takich systemów jest funkcjonałem gęstości elektronowej, a jednocześnie gęstość elektronowa stanu podstawowego minimalizuje ten funkcjonał. W związku z tym w zasadzie możliwe jest znalezienie właściwości stanu podstawowego poprzez minimalizację funkcjonału:

$$E[n] = T[n] + E_C[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.4)$$

gdzie n oznacza gęstość elektronową, $T[n]$ i $E_C[n]$ oznaczają energię kinetyczną i energię związaną z oddziaływaniem kulombowskim elektronów. Zarówno T jak i E_C są uniwersalnymi funkcjonałami gęstości elektronowej, dlatego jedynym członem zależnym od konkretnego systemu jest V_{ext} .

Twierdzenie Hohenberga-Kohna to silne stwierdzenie i teoretycznie świetne narzędzie do badania właściwości stanu podstawowego. Problemem jest to, że twierdzenie mówi jedynie, że taki funkcjonał istnieje i nie podaje jego jawnej postaci. W praktyce forma funkcjonału jest nieznana, ponieważ nie jest oczywiste, jak obliczyć energię kinetyczną i potencjalną tylko na podstawie gęstości elektronowej. Aby rozwiązać ten problem, Kohn i Sham zaproponowali w 1965 roku metodę, która umożliwiła praktyczne obliczenia.⁸ Podejście Kohna-Shama opiera się na założeniu, że problem oddziałującego systemu elektronów z wielocząstkową funkcją falową można reprezentować poprzez prostszy układ niezależnych elektronów znajdujących się w pewnym efektywnym potencjale. Oba układy (rzeczywisty i fikcyjny) charakteryzuje taka sama energia całkowita i rozkład gęstości cząstek. Założenie to jest realizowane poprzez przepisanie równania (1.4) w formie:

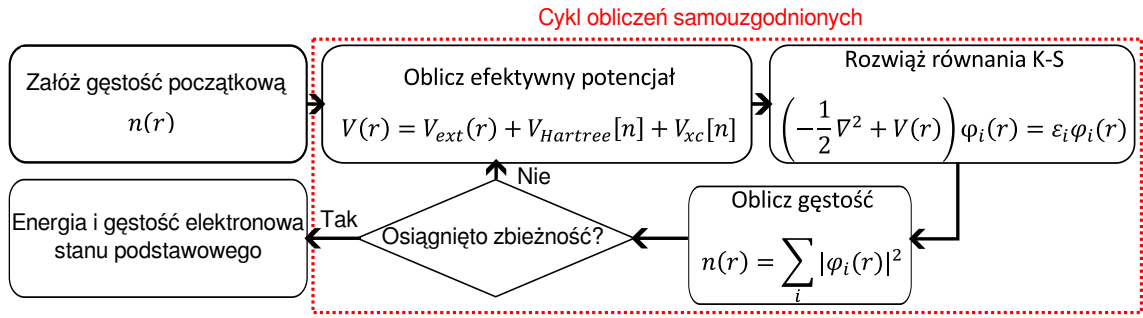
$$E[n] = T_{sp}[n] + E_{Hartree}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n], \quad (1.5)$$

gdzie $T_{sp} = \sum_i \langle \psi_i^N | \nabla^2 | \psi_i^N \rangle$ jest standardową formą energii kinetycznej N niezależnych cząstek, V_{ext} jest potencjałem pochodzącym od rdzeni atomowych, a $E_{Hartree}[n] = \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ jest energią elektrostatyczną (zwaną też energią Hartree) związaną z gęstością elektronową, która dla niezależnych elektronów jest dana sumą kwadratów modułów funkcji falowej:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle. \quad (1.6)$$

Ostatni człon $E_{xc}[n]$ jest nazywany energią korelacji-wymiany, która równa się różnicy równań (1.4) i (1.5):

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_{sp}[n] + E_C[n] - E_{Hartree}[n]. \quad (1.7)$$



Rysunek 1.1. Cykl obliczeń samouzgodnionych stosowanych w DFT.

W takiej postaci tylko E_{xc} nie jest znane analitycznie i musi być przybliżone. Opis różnych przybliżeń E_{xc} jest podany w następnym rozdziale.

Dzięki jawnej postaci funkcjonału energii podanej przez równanie (1.5), można przeprowadzić samouzgodnioną procedurę obliczenia energii i gęstości elektronowej. W tym celu równanie podobne do równania Schrödingera (często nazywane równaniem Kohna-Shama):

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}\right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1.8)$$

może być wyprowadzone z równania (1.5) poprzez procedurę minimalizacji funkcjonału w bazie ψ_i z nałożonymi więzami ortonormalności funkcji bazowych. W wyniku tej procedury otrzymuje się efektywny potencjał V_{KS} z równania (1.8) w postaci:

$$V_{KS} = V_{ext} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}. \quad (1.9)$$

Warto tu zaznaczyć, że wartości własne równań Kohna-Shama nie są energiami elektronu w sensie przybliżenia jednocząstkowego (przybliżenie średniego pola). Jedyne odniesienia do układu rzeczywistego to rozkład gęstości cząstek oraz energia całkowita układu. Powszechną praktyką jest natomiast przyjęcie, że uzyskane energie własne i funkcje własne są dobrym przybliżeniem na funkcje falowe i energie elektronów w obrazie jednocząstkowym. Standardową procedurą jest więc przyjmowanie struktury pasmowej cząstek Kohna-Shama jako struktury pasmowej elektronów.

Równania (1.6), (1.8) i (1.9) można rozwiązać w cyklu obliczeń samouzgodnionych, przedstawionym na rysunku 1.1. Rozpoczynając od pewnej początkowej gęstości elektronowej (która zazwyczaj jest przyjmowana jako suma gęstości elektronowych izolowanych atomów), obliczany jest V_{KS} , rozwiązywane jest równanie Kohna-Shama, a ostatecznie obliczana jest nowa gęstość elektronowa i energia układu. Jeśli różnica energii między kolejnymi krokami jest mniejsza niż zadana tolerancja, obliczenia się zatrzymują, a właściwości fizyczne stanu końcowego mogą być obliczone na podstawie energii całkowitej i gęstości elektronowej układu; w przeciwnym razie cykl jest powtarzany.

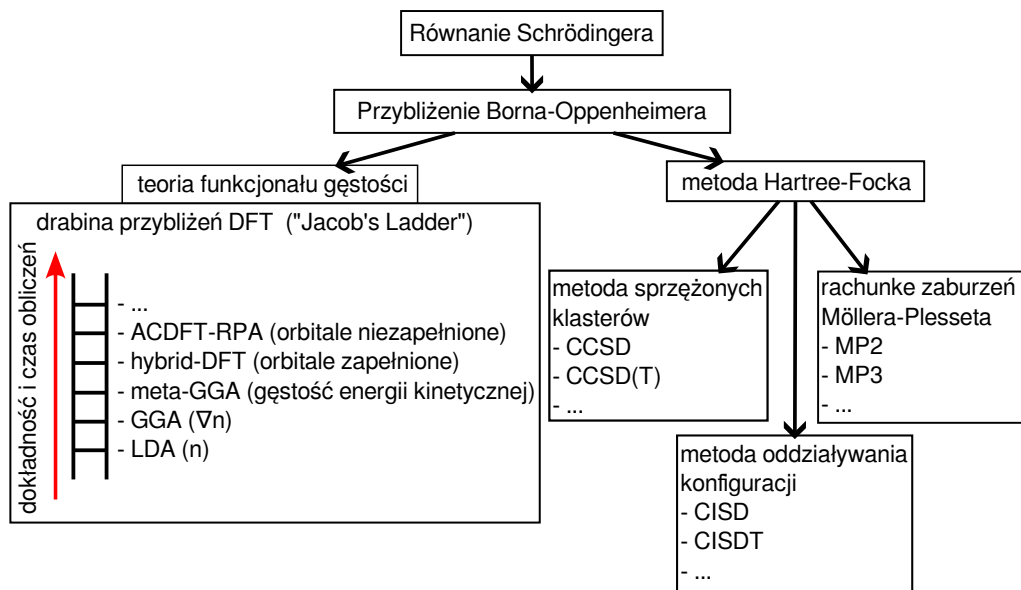
1.2.3. Funkcjonał korelacyjno-wymienny

Centralnym przybliżeniem w DFT jest funkcyjnał korelacyjno-wymienny E_{xc} , zdefiniowany w poprzednim rozdziale w równaniu 1.7. Teoria DFT byłaby dokładna w sensie wyznaczanie energii i gęstości elektronowej układu w stanie podstawowym, gdyby dokładna postać tego funkcyjnału była znana. W praktyce funkcyjnał ten nie jest znany i powstało bardzo wiele postaci jego przybliżeń, o bardzo różnym stopniu złożoności. Kolejne "poziomye złożoności", są przedstawione na rysunku 1.2, w formie "drabinki przybliżeń" (nazywaną w literaturze "Jacob's Ladder"). Idąc od dołu mamy najprostsze przybliżenie local density approximation (LDA), które zakłada, że energia korelacyjno-wymienna jest w pełni lokalna i wkład danego punktu do energii może zostać obliczony z wartości gęstości elektronowej w tym punkcie. Wkład ten jest identyczny z jego wartością w jednorodnym gazie elektronowym o takiej gęstości. Następne przybliżenie, generalized gradient approximation (GGA), dokłada możliwość uzależnienia wkładu do E_{xc} z danego punktu od gradientu gęstości w tym punkcie. Później jest przybliżenie meta-GGA, które dokłada do zależności następną pochodną gęstości, czyli gęstość energii kinetycznej. W końcu następane poziomye przybliżeń korzystają z orbitali Kohna-Shama do wyznaczania E_{xc} . Funkcyjnały hybrydowe są często stosowanym przybliżeniem, gdzie miesza się metodę DFT z metodą Hartree-Focka, co prowadzi często do efektu znoszenia się błędów w obu metodach. Istnieje też cała gama przybliżeń bazujących na metodzie Hartree-Focka, są one natomiast częściej stosowane do obliczeń w chemii kwantowej niż w ciele stałym. Warto tutaj zaznaczyć, że w ramach każdej wyżej wymienionej kategorii powstało bardzo wiele postaci na dane przybliżenie, co prowadzi do ogromnej liczby możliwych przybliżeń do wybrania.

Jak zaznaczono na rysunku 1.2, wzrost dokładności idzie w parze ze znacznym wzrostem kosztów obliczeń, dlatego generalnie zawsze trzeba znaleźć kompromis między dokładnością i czasem obliczeniowym. W tej pracy skorzystano z trzech pierwszych poziomów przybliżeń (LDA, GGA, meta-GGA), jako że dają one bardzo dobrą zgodność z eksperymentem dla badanej grupy materiałowej i są stosunkowo tanie obliczeniowo. Zwykle do optymalizacji geometrii wykorzystywany jest funkcyjnał LDA lub GGA, natomiast do liczenia własności elektronowych wykorzystany jest funkcyjnał meta-GGA, z uwagi na to że metody LDA i GGA są znane ze znacznego zaniżania przerwy wzbronionej w materiale. Dokładna postać funkcyjnału z której skorzystano w danym rozdziale jest podana w sekcji "Szczegóły obliczeń".

1.2.4. Przybliżenia numeryczne w DFT

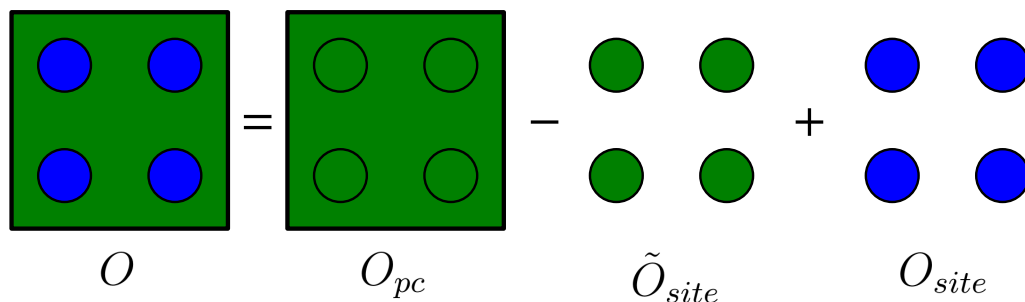
Poza przybliżeniami na poziome teorii, obliczenia numeryczne zawsze są obarczone dodatkowymi przybliżeniami numerycznymi. W obliczeniach DFT można wyróżnić kilka przybliżeń tego typu. Pierwszym przybliżeniem jest metoda reprezentowania równań Kohna-Shama. I tak, dla układów periodycznych zazwyczaj używa się fal płaskich jako



Rysunek 1.2. Schemat przybliżeń stosowanych w DFT i metodach opartych na teorii Hartree-Focka. Przedstawiono różne poziomy przybliżeń funkcjonałów korelacyjno-wymiennych w DFT.

funkcji bazowych, natomiast dla układów zlokalizowanych (np. cząstek chemicznych) używa się funkcji zlokalizowanych (np. funkcji Gaussa). W tej pracy używana jest baza fal płaskich, która świetnie się sprawdza dla układów periodycznych, z uwagi na Blochowską postać funkcji falowych. W myśl tej metody funkcja falowa jest analitycznie zareprezentowana w nieskończonej bazie ortonormalnych fal płaskich. Przybliżenie numeryczne polega na obcięciu tej bazy do skończonej postaci, zatrzymując pewną liczbę fal o najkrótszych wektorach falowych. Przybliżenie te zadaje się poprzez tak zwaną energię odcięcia, którą można przeliczyć na długość wektora falowego. Wszystkie fale płaskie o wektorze falowym krótszym od tej długości są uwzględniane w obliczeniach, natomiast fale z wektorami dłuższymi są wycięte z bazy. Taka konstrukcja sprawia, że dokładność reprezentacji funkcji falowych, a w rezultacie także właściwości fizyczne takie jak stała sieci czy przerwa wzbroniona, zależą od parametru energii odcięcia. Należy więc zawsze sprawdzić czy badane wielkości są zbieżne względem tego parametru.

Poruszając się w metodologii bazy fal płaskich, kolejnym problemem jest jak zareprezentować potencjał pochodzący od rdzeni atomowych. Generalnie potencjał pochodzący od jądra atomowego jest szybkozmienny i wymagana jest bardzo duża liczba fal płaskich by go dokładnie zareprezentować. W rezultacie, potrzebna jest do tego osobna metoda. Aktualnie najpowszechniej stosuje się metodę fal rozszerzonych o projektory (PAW - projector augmented waves), której schemat jest przedstawiony na rysunku 1.3. W skrócie polega ona na tym, że wartości O obserwabli liczy się za pomocą trzech członów. Pierwszy człon O_{pc} liczy się w całej komórce elementarnej w bazie fal płaskich, gdzie rzeczywisty potencjał zastępuje się wolnozmiennym pseudopotencjałem. Następnie w kulach centrowanych na atomach na siatkach radialnych liczy się wkład do wartości obserwabli tylko z obszaru tej



Rysunek 1.3. Schemat przybliżenia PAW w DFT, ostateczna wartość obserwabli O jest liczona z trzech członów, z czego człon pc jest liczony w całym obszarze komórki elementarnej natomiast człony $site$ są liczone tylko w obszarze kuli dookoła atomu za pomocą oddzielnej siatki radialnek.

kuli, kolejno korzystając z pseudopotencjału \tilde{O}_{site} i z rzeczywistego potencjału O_{site} , który z uwagi na wykorzystanie siatki radialnej można dokładnie zareprezentować. Końcowa wartość obserwabli jest liczona jako $O = O_{pc} - \tilde{O}_{site} + O_{site}$. Procedura ta jest obliczeniowo wydajna i nie wymaga ingerencji użytkownika, jako że zazwyczaj kody do DFT dostarczają gotowe postacie zestawów danych, które są wymagane do tej procedury. Użytkownik musi jedynie wybrać konkretną wersję tego zestawu, które różnią się funkcjonałem, którym zostały wygenerowane czy liczbą elektronów, które są traktowane jako walencyjne.

Kolejne przybliżenie wiąże się z koniecznością całkowania w przestrzeni odwrotnej. W procesie obliczeń DFT zawsze zachodzi sytuacja, gdzie pewne wielkości trzeba całkować po wektorze falowym w obszarze pierwszej strefy Brillouina. Stosuje się tu standardową procedurę numeryczną, gdzie całkowanie funkcji po pewnym obszarze zamienia się przez skończoną sumę wartości funkcji w pewnych punktach tego obszaru. Jedną z powszechnie stosowanych metod jest metoda Monkhorsta-Packa,⁹ w której punkty te stanowią regularną siatką, zredukowaną ze względu na symetrię. Naturalnie im gęstsza siatka, tym dokładniejsze i bardziej kosztowne obliczenia. Tak jak w przypadku energii odcięcia tak i tutaj należy przeprowadzić testy zbieżności badanych wielkości fizycznych względem gęstości siatki.

Innym obszarem parametrów obliczeniowych wpływających na dokładność obliczeń są tzw. parametry zbieżności w procedurach samouzgodnionych, jak np. tolerancje energii całkowitej, czy tolerancje sił w procesie optymalizacji struktury geometrycznej. Pierwsza tolerancja określa jak mała musi być różnica w energii pomiędzy dwoma kolejnymi krokami aby można było zakończyć procedurę obliczeń samouzgodnionych. Zazwyczaj łatwo jest znaleźć dla niej sensowną wartość i użyć jej we wszystkich obliczeniach. Zmniejszanie jej nie wydłuża znacząco czasu obliczeń, więc można ustawić taką wartość, co do której będzie pewność, że nie wpłynie ona na rezultat obliczeń. Bardziej czułym parametrem jest tolerancja sił w procesie optymalizacji. Proces szukania położenia równowagowych atomów polega na iteracyjnym przesuwanie ich wzdłuż działających sił, tak długo aż działające siły będą mniejsze niż zadana tolerancja. Tutaj ważne jest, żeby kryterium te było odpowiednio małe i sprawdzać czy zostało osiągnięte w obliczeniach, ponieważ stosunkowo niewielkie

zmiany w położeniach atomów potrafią wytworzyć duże zmiany w innych właściwościach fizycznych, takich jak na przykład przerwa wzbroniona.

Szczegółowe informacje o parametrach obliczeniowych użytych w tej pracy zostały podane w każdym rozdziale w sekcji szczegóły obliczeń.

1.2.5. Metoda $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

Biorąc pod uwagę użyteczność modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ w modelowaniu właściwości elektronowych nanostruktur oraz heterostruktur, w dalszej części pracy sparametryzowano 6-pasmowy model $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ na podstawie wyników obliczeń DFT. W związku z tym krótki opis użytego modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ jest podany poniżej. Nie przytoczono tu całego wyprowadzenia modelu, jako że nie jest to główny temat pracy, a jednocześnie jest to wiedza książkowa.¹⁰

Wyprowadzenie metody $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ zaczyna się od zastosowania twierdzenia Blocha do hamiltonianu kryształu w przybliżeniu średniego pola. W przybliżeniu tym elektrony traktuje się jako niezależne i zakłada się, że poruszają się we wspólnym efektywnym potencjale $V(r)$. Przy takim założeniu hamiltonian elektronu z uwzględnieniem przybliżeń opisanych w rozdziale 1.2.1 można zapisać jako:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (1.10)$$

Następnym krokiem jest użycie twierdzenia Blocha, które mówi, że funkcja falowa elektronu w kryształach może być zapisana jako iloczyn funkcji o periodyczności kryształu $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ oraz członu $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. Korzystając z twierdzenia Blocha oraz hamiltonianu 1.10, można zapisać równanie Schrödingera dla elektronu w postaci:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + k^2 + V\right)u_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}. \quad (1.11)$$

Takie równanie możemy rozwiązać dla pewnego konkretnego punktu \mathbf{k}_0 , a następnie obliczyć rozwiązania wokół tego punktu za pomocą równania 1.11, traktując człony $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ i k^2 jako zaburzenie. W rezultacie mamy metodę, która na podstawie rozwiązań w jednym punkcie \mathbf{k}_0 (zazwyczaj wybierany jako globalne minimum/maksimum pasma przewodnictwa/walencyjnego) może przewidzieć dyspersję elektronu w pobliżu tego punktu, co zazwyczaj najbardziej nas interesuje w półprzewodnikach. W praktyce, zamiast próbować modelować V , mierzy się energię pomiędzy pasmami w punkcie \mathbf{k}_0 oraz masy efektywne pasm i na tej podstawie parametryzuje się model $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (w tym sensie jest to metoda pół empiryczna).

W przypadku tej pracy do parametryzacji 6-pasmowego modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ użyto metody DFT, która jest predyktywna, za cenę większego nakładu obliczeniowego. Wybrano akurat ten model ze względu na jego popularność w materiałach III-N,¹¹ która jest dobrze zbadaną grupą materiałową w strukturze heksagonalnej i służy za swego rodzaju wzorzec dla badań

w tej pracy. Dokładna postać 6-pasmowego modelu została zaczerpnięta ze wcześniejszych prac.^{10,11} W postaci jawnej model można zapisać za pomocą macierzy 6x6:

$$\begin{pmatrix} F & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 \\ -K & G & H & 0 & 0 & \Delta \\ -H & H^* & \lambda & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F & -K & H \\ 0 & 0 & \Delta & -K^* & G & -H^* \\ 0 & \Delta & 0 & H^* & -H & \lambda \end{pmatrix},$$

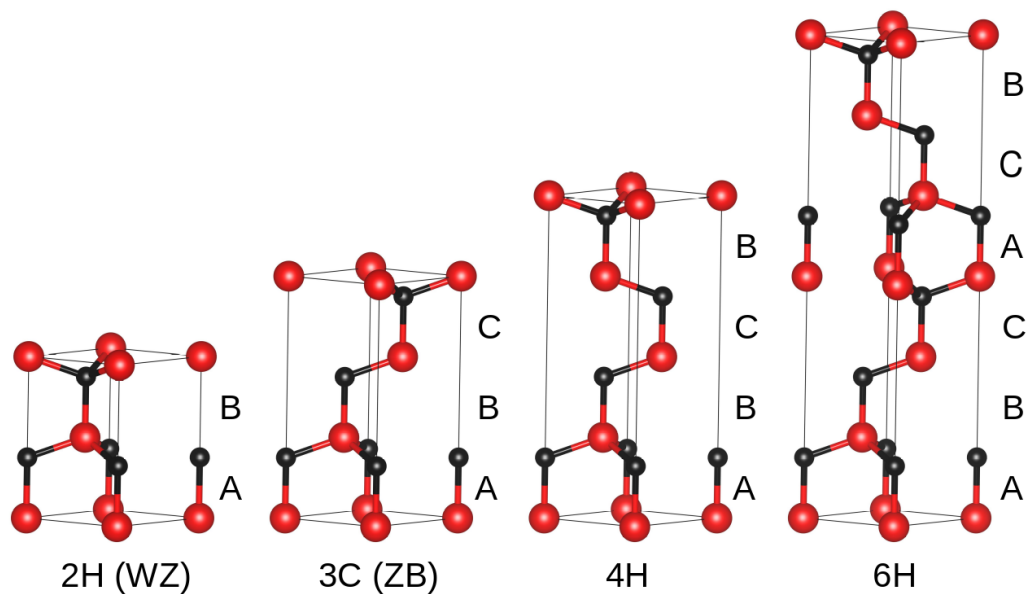
gdzie:

$$\begin{aligned} F &= \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta \\ G &= \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta \\ \lambda &= \frac{1}{2}[A_1 k_z^2 + A_2(k_x^2 + k_y^2)] + D_1 \epsilon_{zz} + D_2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \\ \theta &= \frac{1}{2}[A_3 k_z^2 + A_4(k_x^2 + k_y^2)] + D_3 \epsilon_{zz} + D_4(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \\ K &= \frac{1}{2}A_5(k_x + ik_y)^2 + D_5(\epsilon_{xx} + 2i\epsilon_{xy} - \epsilon_{yy}) \\ K &= \frac{1}{2}A_6 k_z(k_x + ik_y) + D_6(\epsilon_{zx} + i\epsilon_{yz}) \\ \Delta &= \sqrt{2}\Delta_3 \\ \Delta_2 &= \Delta_3 = \frac{\Delta_{so}}{3} \\ \Delta_1 &= \Delta_{cr}. \end{aligned}$$

Powyższy model opisuje sześć najwyżej położonych energetycznie pasm walencyjnych w punkcie Γ . Zmiennymi są tutaj wektor falowy k_{ij} oraz naprężenia ϵ_{ij} , natomiast parametry do wyznaczenia w procedurze fitowania do wyników DFT to parametry A_{1-7} opisujące dyspersję pasm, parametry D_{1-6} opisujące wpływ naprężeń na położenie pasm oraz dwie wartości rozszczepień między pasmami Δ_{cr} i Δ_{so} .

1.3. BADANE MATERIAŁY

Badaną grupą materiałową są związki półprzewodnikowe grup III-V oraz grupy IV. Jest to najważniejsza grupa półprzewodników z punktu widzenia zastosowań w elektronice i optoelektronice. Dzięki swojej wysokiej ruchliwości elektronów znajdują zastosowania w elektronice wysokich mocy i częstotliwości, natomiast dzięki swojej prostej przerwie wzbronionej, która dzięki mieszanii różnych materiałów może być przestrajana w szerokim zakresie spektralnym, są idealną grupą materiałową do zastosowań w optoelektronice jako diody LED, lasery, fotodetektory czy ogniwa fotowoltaiczne o wysokiej wydajności. Ich



Rysunek 1.4. Różne politypy badane w tej pracy. Można zauważyć, że różnica między nimi to układanie się po sobie kolejnych warstw materiału.

wszechstronność w zastosowaniach w połączeniu z doskonałą stabilnością chemiczną i termiczną oraz rozwijanymi przez lata technikami wytwarzania sprawiają, że jest to grupa materiałowa, która w najbliższym czasie pozostanie najważniejszą i najczęściej stosowaną grupą półprzewodników.

Biorąc pod uwagę możliwości aplikacyjne tej grupy materiałowej, istotne jest prowadzenie badań nad nowymi możliwościami rozwoju tej technologii. Jednym z ciekawych kierunków badań jest politypizm w tych materiałach. Generalnie politypy są to materiały składające się z takich samych warstw materiału, które układają się na sobie w różny sposób, patrz rysunek 1.4. Prowadzi to do tego, że różne politypy są dopasowane do siebie sieciowo, a jednocześnie ich właściwości fizyczne, w szczególności przerwa wzbroniona, różnią się od siebie. Są to więc idealni kandydaci do tworzenia heterostruktur, w których materiały składowe muszą spełniać oba te warunki. Co prawda wytwarzanie różnych politypów dla większości materiałów jest znacznym wyzwaniem technologicznym, znaczny postęp w ich powtarzalnym i kontrolowanym wytwarzaniu został osiągnięty w nanostrukturach typu nanodrut. Jest to więc bardzo obiecujący kierunek badań.

Kolejne rozdziały pogrupowane są według badanych materiałów. Rozdział drugi poświęcony jest półprzewodnikom III-V w fazach krystalograficznych wurcytu (WZ) i blendy cynkowej (ZB). Rozdział trzeci poświęcony jest półprzewodnikom grupy IV, z uwzględnieniem ich związków binarnych, w czterech fazach krystalograficznych 3C (ZB), 2H (WZ), 4H i 6H. W końcu w rozdziale czwartym wpływ na strukturę pasmową dodawania do kryształu innych atomów jest zbadany na przykładzie azotku galu.

2. WŁAŚCIWOŚCI PÓŁPRZEWODNIKÓW III-V W STRUKTURZE WURCYTU

Właściwości większości materiałów półprzewodnikowych III-V o strukturze wurcytowej nie są znane ze względu na ich metastabilny charakter. Jednakże ostatnie postępy w zakresie wzrostu nanodrutów III-V o strukturze wurcytowej otwierają nowe perspektywy zastosowań. W tym rozdziale przeprowadzone są systematyczne badania obliczeniowe półprzewodników III-V o strukturze wurcytowej w fazie objętościowej, aby dostarczyć niezbędną bazową wiedzę do badania nanostruktur. Najważniejsze właściwości fizyczne systemów objętościowych: stałe sieciowe, elastyczność, polaryzacja spontaniczna, piezoelektryczność, struktury pasmowe, potencjały deformacyjne i względne położenia pasm zostały zbadane. Ponadto wyznaczono kompletny zestaw parametrów dla 6-pasmowego modelu $k \cdot p$, który jest powszechnie używany do symulowania urządzeń opartych na heterostrukturach półprzewodnikowych. Rezultaty badań z tego rozdziału zostały opublikowane w *Journal of Applied Physics*.¹²

2.1. MOTYWACJA

W ciągu ostatnich lat można zaobserwować wielki postęp w wytwarzaniu nanodrutów (NW) na bazie materiałów III-V.¹³⁻¹⁶ Jednym z powodów rosnącego zainteresowania tego rodzaju strukturami jest ich politypizm.¹ W ogólności w NW współistnieją dwie fazy krystalograficzne: faza wurcytu (WZ) i faza blendy cynkowej (ZB), które są dopasowane do siebie sieciowo, gdy są wzrastane wzdłuż swoich kierunków odpowiednio [0001] i [111], a jednocześnie wykazują różne właściwości fizyczne, co jest bardzo obiecujące z punktu widzenia zastosowań. W rezultacie techniki wzrostu NW były intensywnie rozwijane i obecnie osiągnięto wysoki stopień kontroli nad czystością fazową i geometrią struktury. Wiele urządzeń opartych na NW III-V zostało zaproponowanych do szerokiego zakresu zastosowań: od emiterów światła,¹⁷⁻²¹ poprzez ogniwa fotowoltaiczne,²²⁻²⁴ tranzystory²⁵⁻²⁸ po technologie związane z komputerami kwantowymi.²⁹⁻³² Naturalna kompatybilność z dobrze ugruntowanym przemysłem półprzewodnikowym opartym na krzemie i związkach III-V sprawia, że są one świetnymi kandydatami do zastosowania w nowych urządzeniach półprzewodnikowych.

Półprzewodnikowe materiały III-V inne niż azotki naturalnie rosną w strukturze blendy cynkowej, ale jako NW mogą występować w strukturze wurcytu.³³ Istnieją dwa podejścia do

tworzenia heterostruktur w NW, właściwości materiału zmienia się albo wzdłuż kierunku drutu, albo w kierunkach prostopadłych (tak zwana struktura rdzeń-płaszcz). W obu przypadkach charakterystyka urządzenia jest determinowana przez właściwości materiałowe materiałów składowych i dokładną geometrię systemu. W standardowych urządzeniach planarnych powszechną praktyką jest modelowanie takich systemów za pomocą metody $k \cdot p$,^{34,35} ponieważ udowodniono, że jest ona skuteczna i dokładna. Łatwo jest rozszerzyć metodologię $k \cdot p$ na nanostruktury niższych wymiarów,^{36,37} w szczególności na jednowymiarowy NW. Aby wykorzystać metodę $k \cdot p$ do modelowania heterostruktur, konieczna jest znajomość parametrów materiałowych w postaci objętościowej materiałów. W przeciwieństwie do kryształów ZB, gdzie podjęto wiele starań, aby dokładnie opisać właściwości fizyczne materiałów grupy III-V za pomocą badań eksperymentalnych i teoretycznych,³⁸ wiele właściwości formy WZ tych materiałów jest nieznanych, a brak próbek w postaci objętościowej tych kryształów sprawia, że eksperyment jest wyzwaniem. Dlatego korzystne jest tu wykorzystanie najnowszych metod DFT, które ze względu na swoje możliwości przewidywania i wysoką dokładność, pozwala uzyskać spójne i wiarygodne dane dla szerokiej gamy materiałów.

W niniejszym rozdziale zostały przeprowadzone systematyczne badania teoretyczne wszystkich szesnastu związków III-V w strukturze WZ. Celem tego rozdziału jest przedstawienie kompletnego zestawu parametrów materiałowych dla kryształów WZ w postaci objętościowej, wyznaczonych za pomocą spójnej metodologii. Badane właściwości fizyczne to: stałe sieciowe, elastyczność, polaryzacja spontaniczna, piezoelektryczność, struktury pasmowe, potencjały deformacyjne i względne położenie pasm. Wyniki uzyskane w oparciu o DFT są wykorzystane do wyznaczenia parametrów dla 6-pasmowej metody $k \cdot p$, aby dostarczyć łatwe w użyciu narzędzie do modelowania heterostruktur. Dyskusja wyników skupia się na trendach chemicznych i porównaniu właściwości między strukturami WZ i ZB. Podkreślone są najbardziej znaczące różnice w strukturach geometrycznych i elektronowych.

2.2. WYNIKI

Obliczone wartości dla wszystkich rozważanych właściwości fizycznych dla materiałów III-V w strukturze WZ są zamieszczone w tabelach 2.1, 2.2, 2.3 i 2.4. W następujących podrozdziałach przedstawione są krótkie opisy teoretycznych podstaw każdej właściwości, omawiane są trendy chemiczne, a także przedstawione jest porównanie właściwości fizycznych w strukturach WZ i ZB.

Tabela 2.1. Właściwości związków zawierających bor.

	BN	BP	BAs	BSb
a (Å)	2.541	3.181	3.357	3.678
c (Å)	4.204	5.278	5.559	6.072
u	0.375	0.374	0.374	0.374
E_g^Γ (eV)	10.500	3.519	2.832	1.693
E_g^M (eV)	8.469	1.950	1.777	1.153
E_g^K (eV)	7.417	1.866	2.109	1.531
Δ_{so} (eV)	0.019	0.044	0.209	0.373
Δ_{cr} (eV)	0.258	0.450	0.377	0.246
VBO (eV)	-7.215	-6.088	-5.400	-5.218
m_e^\perp	0.374	0.309	1.501	1.506
m_e^\parallel	0.327	0.261	1.200	1.213
A_1	-3.83	-6.54	-8.02	-9.82
A_2	-0.62	-1.05	-1.12	-1.33
A_3	3.10	4.98	6.33	8.32
A_4	-1.08	-1.92	-2.57	-2.84
A_5	-1.01	-1.44	-2.01	-2.52
A_6	-1.00	-1.39	-2.18	-2.80
A_7 (eV Å)	-0.09	0.18	0.15	0.15
a_c^\perp (eV)	-6.42	-5.41	3.19	2.77
a_c^\parallel (eV)	6.11	6.62	-0.75	-0.90
D_1 (eV)	-7.44	-12.23	-10.25	-9.71
D_2 (eV)	4.38	4.06	4.41	4.25
D_3 (eV)	3.35	7.04	6.47	6.96
D_4 (eV)	-2.71	-4.53	-4.24	-3.66
D_5 (eV)	-2.95	-2.46	-2.46	-2.64
D_6 (eV)	-5.36	-5.42	-5.35	-4.38
C_{11} (GPa)	952	414	332	237
C_{12} (GPa)	139	63	58	51
C_{13} (GPa)	61	28	27	27
C_{33} (GPa)	1048	464	375	269
C_{44} (GPa)	335	134	108	73
e_{31} (C/m ²)	-1.768	-1.210	-1.038	-0.811
e_{33} (C/m ²)	-1.077	-0.413	-0.433	-0.397
P_s (C/m ²)	2.127	1.382	1.240	1.036

Tabela 2.2. Właściwości związków zawierających glin.

	AlN	AlP	AlAs	AlSb
a (Å)	3.117	3.862	4.005	4.341
c (Å)	4.992	6.342	6.584	7.150
u	0.382	0.375	0.375	0.374
E_g^Γ (eV)	5.724	3.296	2.533	1.528
E_g^M (eV)	7.797	2.796	2.428	1.600
E_g^K (eV)	7.249	3.141	2.921	2.216
Δ_{so} (eV)	0.017	0.057	0.275	0.626
Δ_{cr} (eV)	-0.219	0.129	0.146	0.186
VBO (eV)	-5.975	-5.806	-5.230	-4.801
m_e^\perp	0.354	1.131	1.201	0.141
m_e^\parallel	0.339	1.049	1.093	1.055
A_1	-3.30	-5.70	-8.77	-9.26
A_2	-0.29	-0.60	-0.30	-1.22
A_3	3.04	4.96	7.90	8.08
A_4	-1.03	-1.90	-3.49	-2.81
A_5	-1.20	-1.85	-2.92	-3.02
A_6	-1.61	-2.26	-3.93	0.00
A_7 (eV Å)	0.15	0.14	0.22	0.20
a_c^\perp (eV)	-12.44	2.75	2.85	4.75
a_c^\parallel (eV)	-4.84	0.13	0.21	-5.38
D_1 (eV)	-8.66	-8.78	-8.27	-8.28
D_2 (eV)	6.26	4.52	4.89	5.05
D_3 (eV)	8.48	8.31	8.15	7.60
D_4 (eV)	-4.02	-4.46	-4.65	-4.98
D_5 (eV)	-2.27	-2.10	-2.92	-3.16
D_6 (eV)	-3.33	-3.09	-3.10	-3.02
C_{11} (GPa)	380	153	129	96
C_{12} (GPa)	137	61	51	37
C_{13} (GPa)	106	46	36	27
C_{33} (GPa)	359	173	148	111
C_{44} (GPa)	111	36	31	23
e_{31} (C/m ²)	-2.007	-1.064	-0.928	-0.742
e_{33} (C/m ²)	1.611	0.235	0.086	-0.046
P_s (C/m ²)	1.338	0.921	0.857	0.734

Tabela 2.3. Właściwości związków zawierających gal.

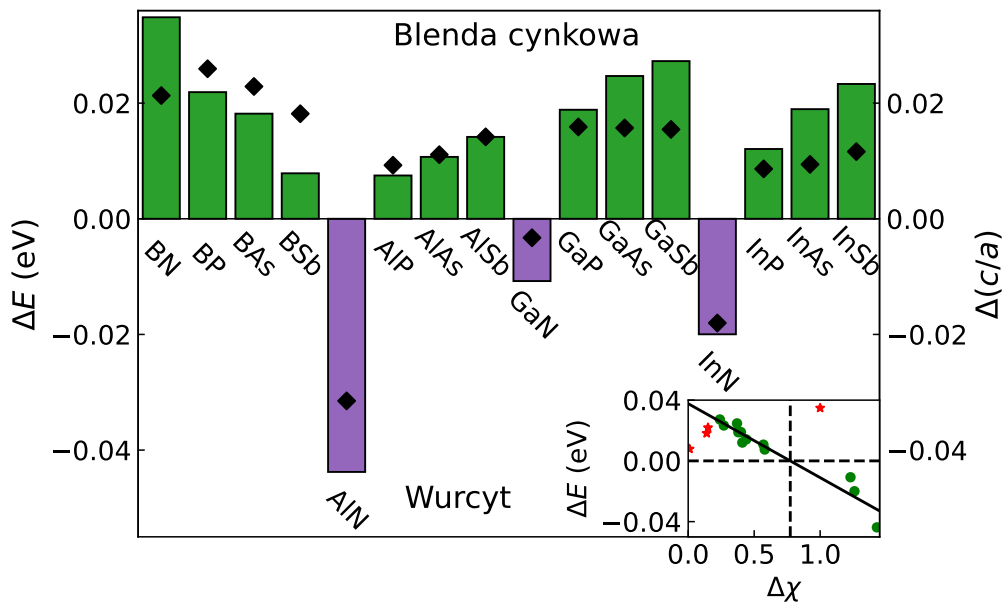
	GaN	GaP	GaAs	GaSb
a (Å)	3.187	3.835	3.991	4.307
c (Å)	5.193	6.323	6.580	7.100
u	0.377	0.374	0.374	0.374
E_g^Γ (eV)	3.494	2.268	1.440	0.624
E_g^M (eV)	6.738	2.287	1.898	1.148
E_g^K (eV)	6.806	2.970	2.788	2.090
Δ_{so} (eV)	0.014	0.081	0.314	0.681
Δ_{cr} (eV)	0.027	0.186	0.183	0.205
VBO (eV)	-5.728	-5.492	-4.917	-4.348
m_e^\perp	0.259	0.163	0.129	0.106
m_e^\parallel	0.235	1.129	1.094	1.080
A_1	-4.73	-8.25	-12.07	-16.10
A_2	-0.45	-0.88	-0.98	-1.33
A_3	4.27	7.23	10.62	13.76
A_4	-1.72	-2.74	-4.71	-7.14
A_5	-1.77	-2.66	-4.59	-7.00
A_6	-2.33	-3.42	-6.03	-8.46
A_7 (eV Å)	0.15	0.16	0.27	0.33
a_c^\perp (eV)	-11.72	5.82	5.91	5.42
a_c^\parallel (eV)	-3.17	-6.87	-6.17	-5.06
D_1 (eV)	-6.77	-8.42	-7.79	-8.44
D_2 (eV)	5.25	4.72	4.88	5.24
D_3 (eV)	5.95	7.48	7.27	7.12
D_4 (eV)	-3.14	-4.28	-4.45	-4.94
D_5 (eV)	-1.88	-2.18	-3.18	-2.45
D_6 (eV)	-2.82	-3.25	-3.13	-3.07
C_{11} (GPa)	344	162	131	97
C_{12} (GPa)	128	54	45	34
C_{13} (GPa)	92	36	29	22
C_{33} (GPa)	384	189	154	115
C_{44} (GPa)	91	43	34	25
e_{31} (C/m ²)	-1.838	-0.993	-0.843	-0.687
e_{33} (C/m ²)	0.883	-0.057	-0.196	-0.235
P_s (C/m ²)	1.333	0.942	0.867	0.747

Tabela 2.4. Właściwości związków zawierających ind.

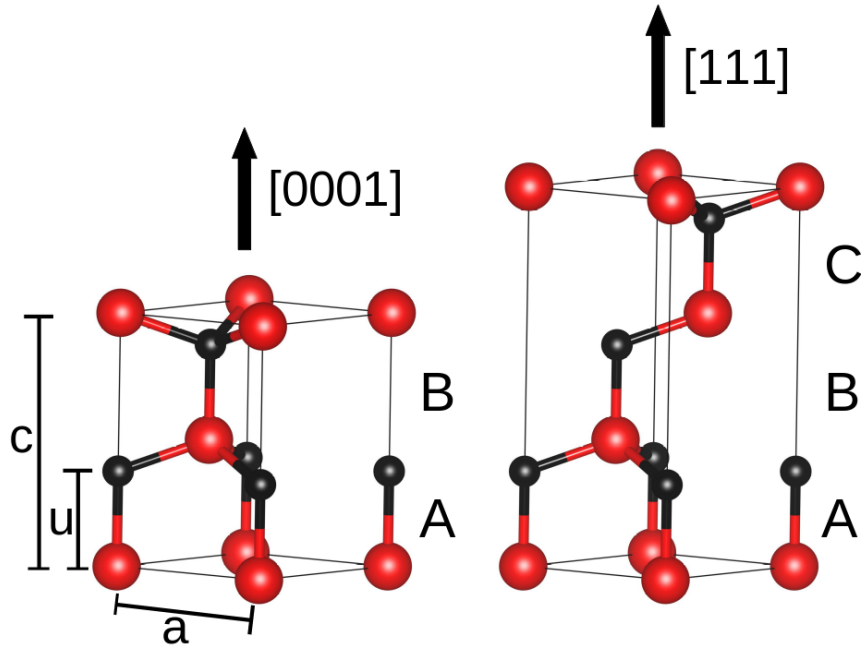
	InN	InP	InAs	InSb
a (Å)	3.539	4.150	4.298	4.598
c (Å)	5.715	6.813	7.059	7.562
u	0.379	0.375	0.375	0.374
E_g^Γ (eV)	0.800	1.484	0.455	0.246
E_g^M (eV)	4.823	2.421	2.054	1.381
E_g^K (eV)	5.983	3.199	3.011	2.373
Δ_{so} (eV)	0.008	0.079	0.333	0.706
Δ_{cr} (eV)	0.026	0.120	0.104	0.136
VBO (eV)	-5.289	-5.346	-4.846	-4.354
m_e^\perp	0.105	0.127	0.054	0.042
m_e^\parallel	0.100	0.105	0.050	0.039
A_1	-10.89	-10.19	-19.20	-23.65
A_2	-0.59	-0.75	-1.32	-1.75
A_3	10.57	9.04	17.44	20.91
A_4	-4.19	-4.07	-7.85	-10.33
A_5	-4.34	-3.94	-8.37	-11.16
A_6	-6.37	-5.24	-11.68	-14.98
A_7 (eV Å)	0.27	0.27	0.43	0.45
a_c^\perp (eV)	-6.74	-10.27	-8.62	-9.48
a_c^\parallel (eV)	-1.78	-3.54	-3.51	-3.99
D_1 (eV)	-3.82	-6.69	-6.38	-7.30
D_2 (eV)	2.82	4.07	4.33	4.72
D_3 (eV)	3.29	6.17	6.35	6.63
D_4 (eV)	-1.85	-3.35	-3.71	-4.33
D_5 (eV)	-1.25	-1.84	-2.62	-2.73
D_6 (eV)	-2.27	-2.67	-2.34	-1.94
C_{11} (GPa)	214	111	93	72
C_{12} (GPa)	106	48	41	31
C_{13} (GPa)	87	36	30	22
C_{33} (GPa)	223	130	108	85
C_{44} (GPa)	48	26	22	17
e_{31} (C/m ²)	-1.672	-0.937	-0.805	-0.660
e_{33} (C/m ²)	1.205	0.143	-0.025	-0.114
P_s (C/m ²)	1.063	0.800	0.743	0.652

2.2.1. Stabilność kryształu

Stabilną strukturą większości materiałów rozważanych w tej pracy jest struktura ZB, jedynie AlN, GaN i InN preferują energetycznie strukturę WZ. Wyjątek stanowi też BN, ponieważ w tym przypadku preferowana jest forma heksagonalna płaska, podobna do grafenu. Porównanie stabilności struktur WZ i ZB przedstawione jest na rysunku 2.1, gdzie przedstawione są różnice w energiach formowania. Wyraźnie widać, że stabilność ZB względem WZ wzrasta wraz z rosnącą liczbą atomową pierwiastka grupy V, a dla azotków różnice stają się ujemne, co oznacza, że preferowana jest struktura WZ. Trend chemiczny jest łamany dla związków na bazie boru. Badania wykazały, że stabilność struktury jest skorelowana z odchyleniem struktury geometrycznej od idealnej, czyli takiej gdzie wszystkie długości wiązań i kąty między wiązaniami są równe. Idealna struktura WZ odpowiada stosunkowi stałych c/a równemu $\sqrt{8/3}$ i wartości u , która określa położenia atomów w komórce, równej $3/8$ (schemat komórki prymitywnej WZ pokazano na rysunku 2.2). Miarą odchylenia geometrii rzeczywistej od geometrii idealnej są wartości $\Delta \frac{c}{a} = \frac{c}{a} - \sqrt{\frac{8}{3}}$ i $\Delta u = u - \frac{3}{8}$. Nasze obliczenia pokazują, że wartości te są związane ze stabilnością, co widać na rysunku 2.1, gdy $\Delta(c/a)$ jest ujemna, to preferowana jest struktura WZ, natomiast dla wartości dodatnich struktura ZB jest bardziej stabilna. Ponadto wartość $\Delta(c/a)$ podąża za bardzo podobnym trendem chemicznym jak różnica w energiach formowania. Podobna korelacja stabilności i parametrów sieciowych została również zaobserwowana we wcześniejszych badaniach dla związków grup I-VII, II-VI, IV-IV.³⁹⁻⁴¹



Rysunek 2.1. Różnica energii formowania struktur WZ i ZB liczona na parę atomów (słupki) oraz odchylenie stosunku c/a od idealnej wartości $\sqrt{8/3}$ (czarne kwadraty). Wykres w rogu przedstawia te samą różnicę energii formowania w funkcji różnicy elektroujemności Paulinga pomiędzy atomami tworzącymi związek ($\Delta\chi$). Czarna krzywa jest dopasowaniem liniowym, natomiast czerwone gwiazdki to związki z borem, które odbiegają od zależności liniowej.



Rysunek 2.2. Porównanie struktur geometrycznych WZ (lewa) i ZB (prawa). W obu przypadkach najbliższe otoczenie chemiczne każdego atomu jest podobne, różnią się natomiast sekwencje kolejnych warstw (ABAB vs ABCABC). Czerwone i czarne kolory oznaczają odpowiednio atomy grupy III i V. Przy strukturze WZ zaznaczono znaczenie parametrów sieciowych.

Aby uzyskać prosty fizyczny opis trendu chemicznego, sprawdziliśmy, jak różnice w energiach formowania są związane z różnicami w elektroujemnościach Paulinga atomów (co związane jest z tym czy charakter wiązań chemicznych jest bardziej kowalencyjny czy jonowy). Zależność ta jest prawie liniowa, z wyjątkiem materiałów z borem, które znacząco odbiegają od trendu chemicznego (patrz rysunek 2.1). Im większa różnica w elektroujemnościach (wiązanie jest bardziej jonowe), tym mniejsza różnica w energiach formowania, a struktura WZ staje się bardziej stabilna. Ten wynik doskonale zgadza się z poprzednimi obliczeniami DFT.⁴²

2.2.2. Właściwości elastyczne

W reżimie liniowym właściwości elastyczne opisuje tensor elastyczny czwartego rzędu, który w notacji Voigta redukuje się do symetrycznej macierzy 6×6 $\{C_{ij}\}$ opisującej zależność między wektorami odkształcenia $\{\epsilon_i\}$ i naprężenia $\{\sigma_j\}$:

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \epsilon_j. \quad (2.1)$$

Dla symetrii heksagonalnej tensor elastyczny zawiera tylko dziewięć spośród 21 elementów, które są wyrażone przez pięć niezależnych stałych: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} i C_{44} . Do ich wyznaczenia wykorzystaliśmy metodę różnic skończonych w połączeniu z podejściem zrelaksowanych atomów.⁴³ Nasze obliczone wartości dobrze pasują do danych eksperymentalnych dla

azotków, choć istnieje pewna rozbieżność wartości w literaturze (wartości można znaleźć w pracach przeglądowych⁴⁴). Spośród badanych materiałów BN jest najtwardszym związkami, ze stałymi elastycznymi znacznie większymi niż w innych przypadkach, porównywalnymi do stałych elastycznych w diamencie, co zgadza się ze wcześniejszymi pomiarami BN w postaci kubicznej.⁴⁵ Wartości znacznie spadają, gdy masa atomowa związków staje się wyższa. Ogólnie rzecz biorąc, właściwości elastyczne tych samych związków w strukturach krystalicznych ZB i WZ są porównywalne.⁴⁶ Ciekawym spostrzeżeniem jest to, że we wszystkich materiałach stosunek c/a wzrasta, a u maleje pod wpływem ciśnienia, z wyjątkiem AlN i InN, gdzie stosunek c/a maleje pod wpływem ciśnienia, a u wzrasta (zmniejszenie stosunku c/a było także wcześniej obserwowane eksperymentalnie^{47,48}).

2.2.3. Polaryzacja spontaniczna i właściwości piezoelektryczne

Istotną cechą kryształów WZ jest ich wbudowana polaryzacja spontaniczna. Jeśli po złączeniu dwóch materiałów n i m o różnych wartościach polaryzacji, na ich granicy powstanie izolujący interfejs, to gromadzi się na nim ładunek związany σ dany wzorem (twierdzenie o interfejsie):⁴⁹

$$\sigma = (\mathbf{P}^n - \mathbf{P}^m) \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (2.2)$$

gdzie \mathbf{P}^n i \mathbf{P}^m to całkowita polaryzacja materiałów n i m , a $\hat{\mathbf{n}}$ to jednostkowy wektor normalny do płaszczyzny interfejsu. Całkowita polaryzacja materiału ma dwie składowe: polaryzację spontaniczną \mathbf{P}_s , która jest obecna w materiale w warunkach równowagowych oraz polaryzację indukowaną przez odkształcenie (efekt piezoelektryczny). W kryształach WZ w reżimie liniowej odpowiedzi efekt piezoelektryczny jest opisany przez trzy niezależne stałe piezoelektryczne e_{33} , e_{31} , e_{15} . Uwzględniając obie składowe polaryzacji i zakładając brak naprężeń ścinających, polaryzacja w kierunku [0001] ma postać:

$$P = P_s + e_{31}(\epsilon_1 + \epsilon_2) + e_{33}\epsilon_3. \quad (2.3)$$

Prawidłowy opis tych wielkości wymaga wykorzystania nowoczesnej teorii polaryzacji (dokładny opis teorii można znaleźć w pracy przeglądowej⁵⁰). W myśl tej teorii dla każdego stanu rozważanego systemu obliczana jest tzw. polaryzacja formalna:

$$P = \frac{e}{\Omega} \sum_i Z_i \mathbf{R}_i + \frac{ie}{(2\pi)^3} \sum_j^{occ} \int_{BZ} dk \langle u_{j,k} | \nabla_k | u_{j,k} \rangle, \quad (2.4)$$

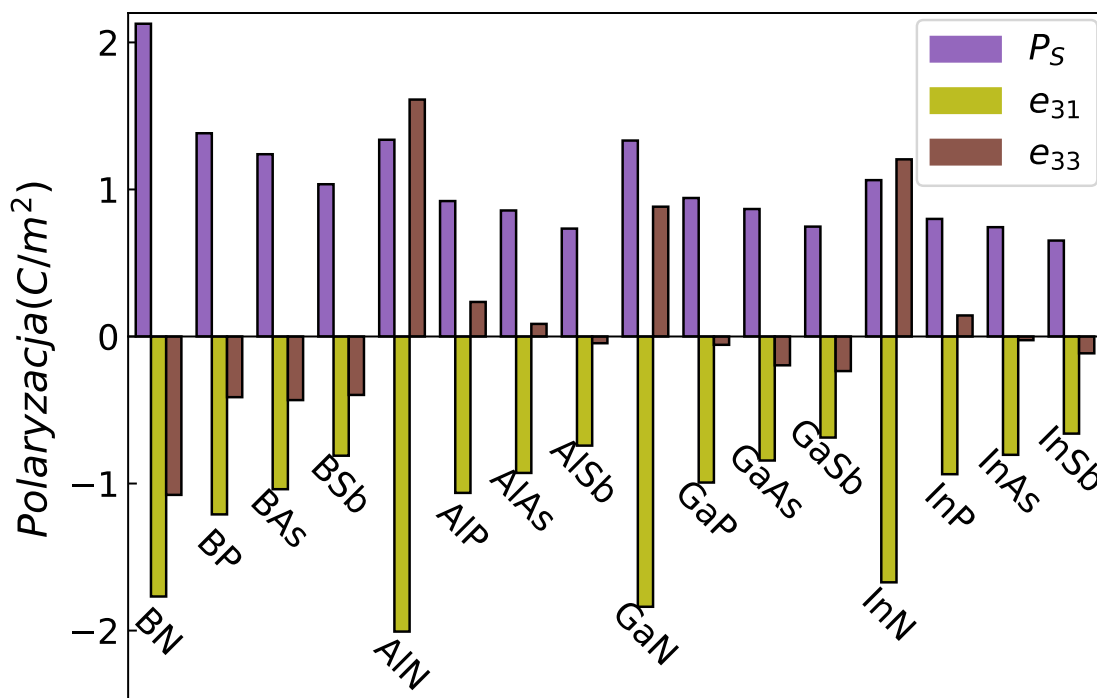
gdzie Ω to objętość komórki, Z to liczba atomowa, \mathbf{R} to położenie rdzenia atomowego, $u_{j,k}$ to funkcja falowa Blocha, a w sumie po j uwzględnia się tylko zapełnione pasma. Jedynie różnice w polaryzacji formalnej mają znaczenie fizyczne, ponadto jest ona dobrze określona tylko modulo $\frac{e\mathbf{R}}{\Omega}$, dlatego porównując polaryzację dla różnych stanów jednego materiału lub porównując polaryzację tego samego stanu dla dwóch różnych materiałów, należy

porównywać wartości z tego samego odgałęzienia polaryzacji. W tym celu, użyte zostało podejście zaproponowane wcześniej dla azotków,⁵¹ którego krótki opis zamieszczony jest poniżej.

Aby obliczyć polaryzację spontaniczną, należy wybrać pewną strukturę jako odniesienie. Standardowe podejście polega na obliczeniu polaryzacji względem stanu układu o wysokiej symetrii, dzięki czemu dozwolone wartości polaryzacji są ograniczone przez symetrię. Odwołujemy się do wartości polaryzacji w płaskiej strukturze heksagonalnej (takiej jak w grafenie), która odpowiada komórce prymitywnej WZ z parametrem u równym 0.5 (czyli zmieniamy pozycje atomów, zachowując niezmienną objętość i kształt komórki). Dla tej płaskiej struktury symetria zapewnia, że formalna polaryzacja jest równa 0 (modulo $\frac{eR}{\Omega}$). Przeprowadzamy więc serię obliczeń, zmieniając parametr u od 0.5 do wartości WZ (ok. 0.375), a następnie przesuwamy wartości na gałąź, dla której polaryzacja formalna ma wartość równą 0 dla u wynoszącego 0.5. Warto wspomnieć, że formalna polaryzacja nie może być obliczana dla struktur z zamkniętą przerwą energetyczną, dlatego w przypadkach, gdy przerwa energetyczna zamyka się podczas zmiany struktury z WZ na płaską (BP, BAs, BSb, AlSb, GaAs, GaSb, InAs, InSb), dokonaliśmy ekstrapolacji z danych bliskich strukturze WZ, gdzie przerwa energetyczna pozostaje otwarta. Wynikowe wartości polaryzacji spontanicznej P_s znajdują się w tabelach 2.1, 2.2, 2.3 i 2.4, a trendy chemiczne są pokazane na rysunku 2.3. Można zaobserwować wyraźny trend chemiczny, w którym polaryzacja spontaniczna maleje wraz ze wzrostem masy atomowej. Inną obserwacją jest to, że azotki mają znacznie wyższą polaryzację spontaniczną niż pozostałe związki III-V. Wartości obliczone dla azotków są zgodne z danymi z innych prac.^{51,52} Wartości dla innych systemów (obliczone względem struktury heksagonalnej) nie były wcześniej zbadane.

W symetrii WZ istnieją trzy niezależne stałe piezoelektryczne: e_{13} , e_{33} i e_{15} . Ostatnią z nich można zaniedbać, ponieważ w typowych strukturach epitaksjalnych naprężenia ścinające są nieobecne. Stałe te można zdefiniować na dwa sposoby:⁵³ poprzez właściwą stałą piezoelektryczną, która opisuje gęstość prądu płynącego przez materiał pod wpływem naprężenia albo poprzez niewłaściwą stałą piezoelektryczną zdefiniowaną przez zmianę polaryzacji pod wpływem naprężenia. Pierwsza jest niezależna od gałęzi polaryzacji, natomiast druga od niej zależy. W równaniu 2.3 należy użyć wartości niewłaściwych stałych piezoelektrycznych, i to te wartości są podane w tabelach 2.1, 2.2, 2.3 i 2.4. Są one obliczane metodą różnic skończonych i odnoszą się do tej samej gałęzi polaryzacji co obliczenia polaryzacji spontanicznej. Podczas wzrostu epitaksjalnego, gdy materiał m jest wyhodowany na podłożu n , m jest poddawany naprężeniu dwuosiomemu, aby dopasować stałą sieci podłoża. Uwzględniając ten efekt, możemy zapisać równanie 2.2 dla ładunku związanego między dwoma materiałami WZ w postaci jawnej:

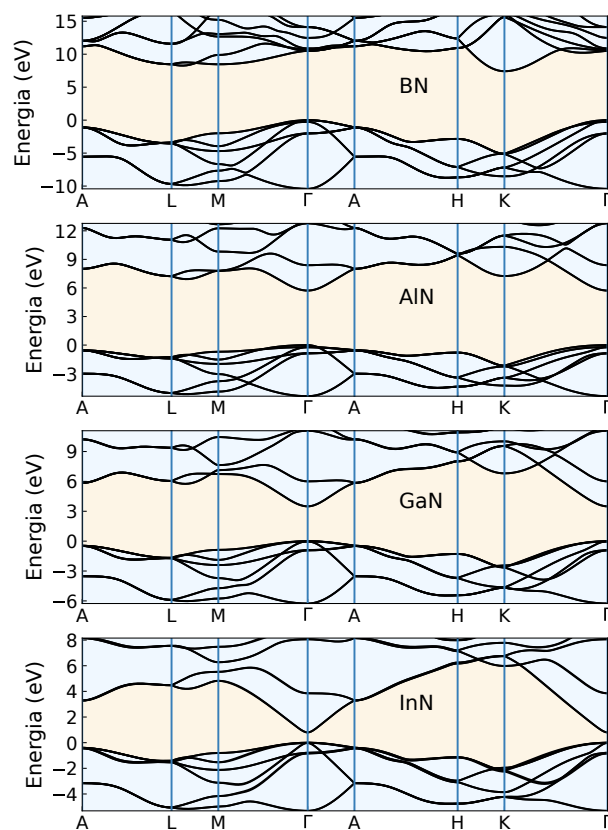
$$\sigma = P_s^n - P_s^m - 2\epsilon_1^m \left(e_{13}^m - e_{33}^m \frac{C_{13}^m}{C_{33}^m} \right). \quad (2.5)$$



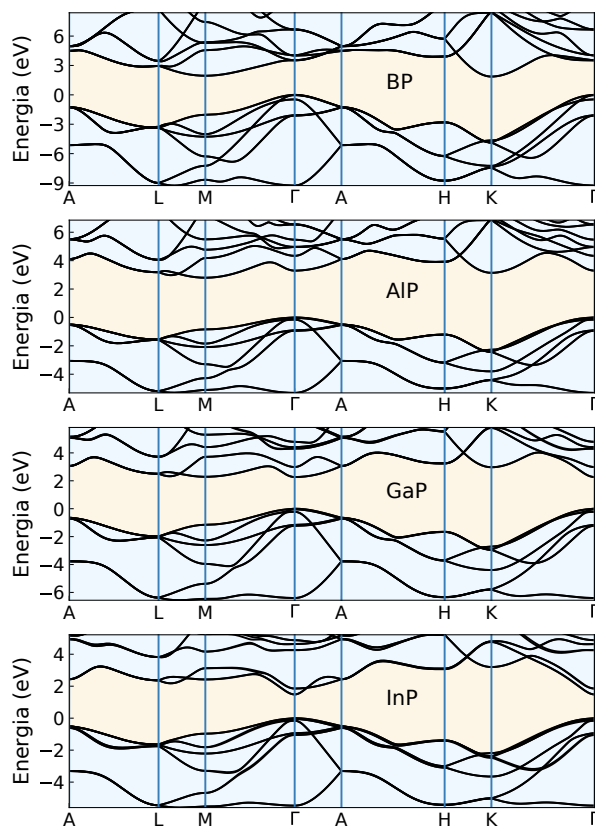
Rysunek 2.3. Polaryzacja spontaniczna (P_s) oraz niewłaściwe stałe piezoelektryczne (e_{33} , e_{31}) badanych związków III-V w strukturze WZ.

2.2.4. Właściwości elektronowe

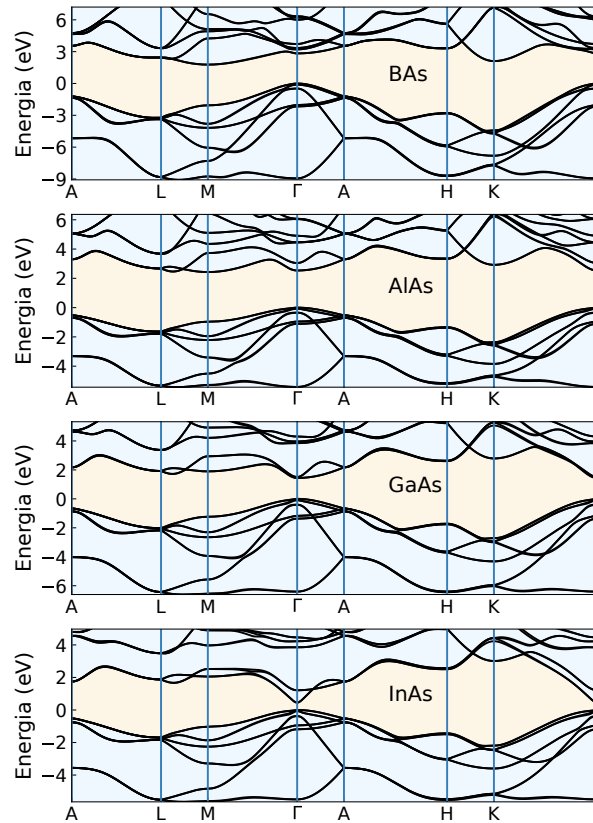
Rysunki 2.4, 2.5, 2.6 i 2.7 przedstawiają struktury pasmowe wszystkich badanych układów. Odpowiednie struktury pasmowe ZB są powszechnie znane,³⁸ dlatego nie są tu przedstawione. Niemniej jednak, możemy zauważyć kilka ogólnych różnic między strukturami pasmowymi WZ i ZB. Ponieważ struktura WZ ma niższą symetrię i dwa razy więcej atomów w komórce elementarnej, jej struktura pasmowa jest bardziej skomplikowana i zawiera dwa razy więcej pasm w tym samym przedziale energetycznym. Różny kształt i wielkość pierwszej strefy Brillouina struktury WZ w porównaniu ze strukturą ZB powoduje związanie się niektórych pasm, w szczególności punkt L w ZB jest związany do punktu Γ w WZ, więc można się spodziewać, że niektóre materiały o skośnej przerwie wzbronionej w strukturze ZB staną się materiałami z prostą przerwą w strukturze WZ. Obie struktury pozbawione są symetrii inwersji, więc oddziaływanie spin-orbita rozszczepia pewne stany, co sprawia, że degeneracja spinowa jest zniesiona z dala od punktu Γ ale w WZ ze względu na niższą symetrię ten efekt jest w ogólności większy niż w ZB. Efekt ten występuje we wszystkich kierunkach oprócz Γ -A i może być opisany przez współczynniki Dresselhaus (w tej pracy efekt jest uwzględniony w modelu $k \cdot p$ przez parametr A7). Wreszcie, w WZ degeneracja lekkich i ciężkich dziur w punkcie Γ jest zniesiona, więc do opisanie energii pasm w pobliżu punktu Γ potrzebne są dwie wartości rozszczepienia, Δ_{cr} i Δ_{so} . Niższa symetria struktury WZ implikuje że opis jej struktury pasmowej wymaga większej liczby parametrów w porównaniu do struktury ZB.



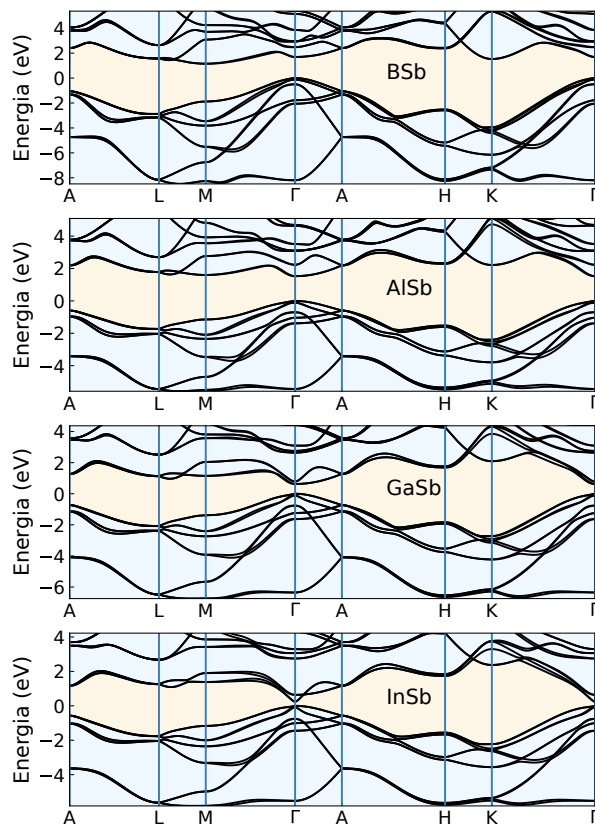
Rysunek 2.4. Obliczone struktury pasmowe dla związków III-V z azotem.



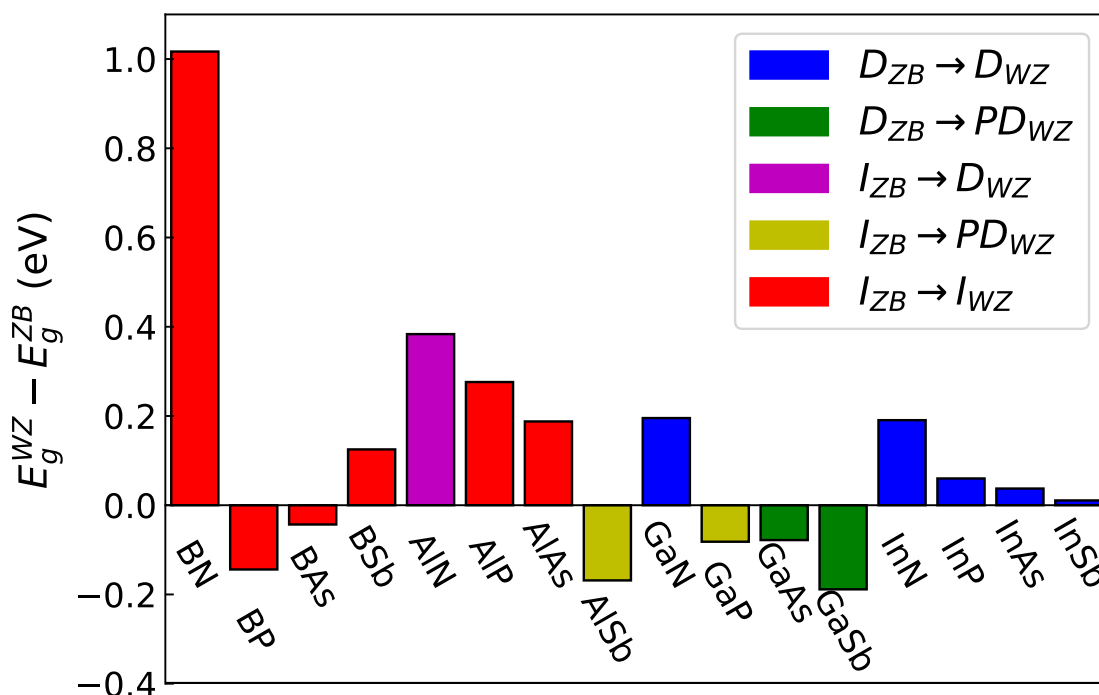
Rysunek 2.5. Obliczone struktury pasmowe dla związków III-V z fosforem.



Rysunek 2.6. Obliczone struktury pasmowe dla związków III-V z arsenem.

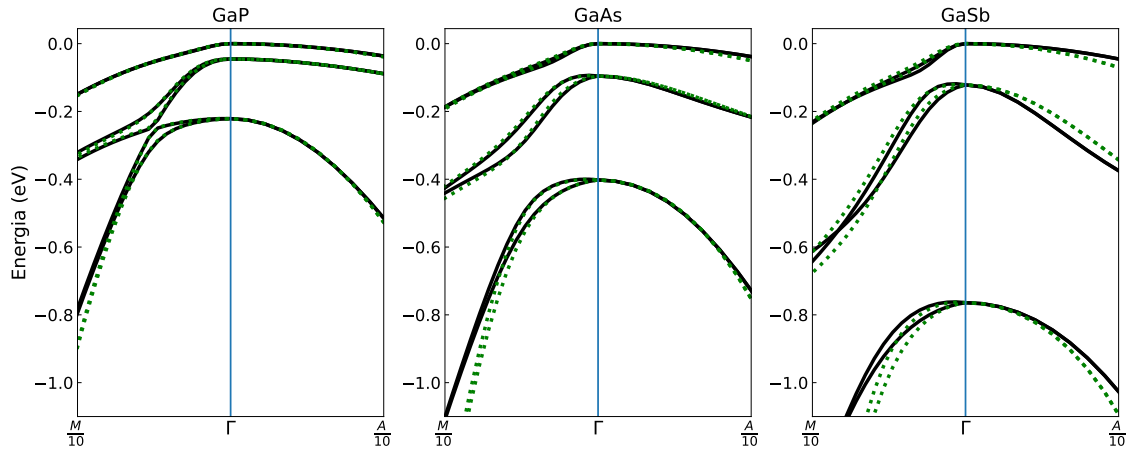


Rysunek 2.7. Obliczone struktury pasmowe dla związków III-V z antymonem.



Rysunek 2.8. Różnice w fundamentalnych przerwach wzbronionych struktur WZ i ZB. Kolory pokazują jak zmienia się charakter przerwy (D - prosta, I - skośna, PD - pseudo-prosta) kiedy struktura zmienia się z ZB na WZ.

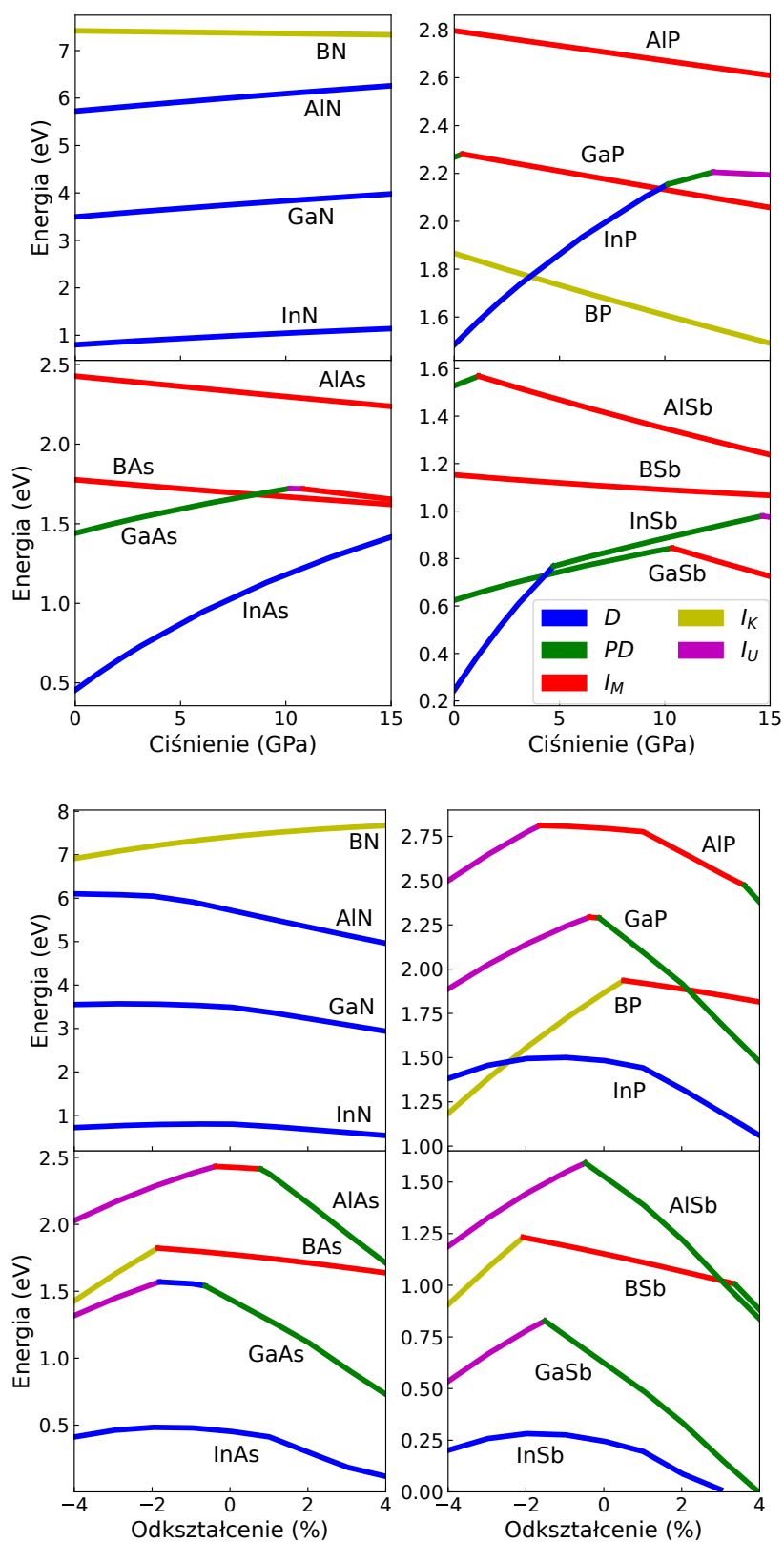
Większość badanych materiałów ma proste przerwy wzbronione, wyjątkami są BN, BP, które mają minimum pasma przewodnictwa w punkcie K , oraz BAs, BSb, AlP, AlAs, które mają minimum w punkcie M . Dla AlSb i GaP różnice między przerwami prostymi a skośnymi są bardzo małe, wynoszące odpowiednio 72 i 19 meV. Fundamentalne przerwy wzbronione WZ są porównywane z tymi w ZB na rysunku 2.8. Rozróżniono pięć sytuacji, które mogą nastąpić gdy zmieniamy strukturę z ZB na WZ: $D_{ZB} \rightarrow D_{WZ}$ (InN, InP, InAs, InSb, GaN), $D_{ZB} \rightarrow PD_{WZ}$ (GaAs, GaSb), $I_{ZB} \rightarrow D_{WZ}$ (AlN), $I_{ZB} \rightarrow PD_{WZ}$ (GaP, AlSb), $I_{ZB} \rightarrow I_{WZ}$ (BN, BP, BAs, BSb, AlP, AlAs), gdzie D, PD i I oznaczają odpowiednio przerwę prostą, pseudo-prosta i skośną. Przerwa pseudo-prosta w WZ to sytuacja, gdy minimum pasma przewodnictwa w punkcie L w ZB związa się do punktu Γ w WZ i staje się najniższym energetycznie stanem przewodnictwa. Przerwa staje się prosta, ale ze względu na symetrię tego stanu siła oscylatora dla przejścia dipolowego jest niska, dlatego przejście to jest ciemne. Przerwy proste i skośne są podane w tabelach 2.1, 2.2, 2.3 i 2.4, a porównanie fundamentalnych przerw wzbronionych z dostępnymi danymi eksperymentalnymi można znaleźć w tabeli 2.5. Zgodność z wartościami eksperymentalnymi jest bardzo dobra, największa różnica występuje dla AlN, około 8,4%. Nasze wyniki są także zgodne jakościowo z wcześniejszymi badaniami teoretycznymi przeprowadzonymi metodą LDA⁵⁴ oraz zgodne ilościowo z obliczeniami przeprowadzonymi za pomocą transferowalnych empirycznych pseudopotencjałów.⁵⁵



Rysunek 2.9. Porównanie obliczeń DFT (czarne linie) z dopasowanym 6-pasmowym modelem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (zielone punkty). Odzworowanie staje się coraz mniej dokładne wraz z zwiększaniem się masy pierwiastka grupy V.

Aby opisać dyspersję pasm walencyjnych w pobliżu punktu Γ , użyliśmy 6-pasmowego modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$.¹¹ Parametry Δ_{cr} i Δ_{so} mogą być uzyskane bezpośrednio z krawędzi pasmowych w punkcie Γ , podczas gdy A1 do A7, które opisują zależność energii od wektora falowego \mathbf{k} , są wyznaczone poprzez dopasowanie hamiltonianu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ do struktury pasmowej DFT w pobliżu środka strefy Brillouina. W tym celu wykorzystujemy dyspersję na ścieżkach $\Gamma - M$, $\Gamma - A$ i $\Gamma - L$, wykorzystując 15% długości ścieżek. Więcej szczegółów dotyczących procedury dopasowania można znaleźć we wcześniejszej pracy.⁵⁶ Taka metodologia daje bardzo wiarygodne wyniki i osiąga najlepszą dokładność dla materiałów z lekkimi atomami, jak pokazano na 2.9. W przypadku materiałów z ciężkimi atomami odległość energetyczna między pasmami, które są uwzględnione w modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, a resztą struktury pasmowej staje się mniejsza, co ogranicza dokładność modelu. Aby poprawić wyniki, należałoby użyć metody $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ z większą liczbą pasm uwzględnionych w modelu (na przykład 16-pasmową⁵⁷). Jako że celem tej pracy jest dostarczenie jak najprostszego modelu dla szerokiego zakresu materiałów, ograniczono model do 6 pasm. Zapewnia to dobrą zgodność z strukturami pasmowymi DFT i prostotę w użyciu ze względu na minimalny zestaw wymaganych parametrów. Do opisu dyspersji w pobliżu minimum pasma przewodnictwa użyto natomiast przybliżenia parabolicznego z dwoma masami efektywnymi, równoległej m_e^{\parallel} i prostopadłej m_e^{\perp} do kierunku c .

Potencjały deformacyjne D1 do D6 opisują przesunięcia się krawędzi pasm wraz z odkształceniami (pełny hamiltonian można znaleźć we wcześniejszych pracach¹¹). Aby je wyznaczyć, dopasowaliśmy bezwzględne przesunięcia krawędzi pasm z odkształceniami (obliczenia opisane w metodach) do hamiltonianu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Obliczone potencjały deformacyjne i położenia krawędzi pasm względem próżni podane są w tabelach 2.1, 2.2, 2.3 i 2.4. Korzystając z potencjałów deformacyjnych dla pasm walencyjnych (D_1 - D_6) i przewodnictwa (a_c^{\parallel} , a_c^{\perp}), można obliczyć zmianę przerw wzbronionych wraz z odkształceniami. W przypadku



Rysunek 2.10. Fundamentalne przerwy wzbronione w funkcji ciśnienia (górny panel) i odkształcenia dwuosiowego (dolny panel). Kolory wskazują charakter przerwy fundamentalnej (D - prosta, PD - pseudo-prosta, I - skośna).

braku naprężenia ścinającego, zmiana przerwy energetycznej wynosi:

$$\Delta Eg = a_c^{\parallel} \epsilon_3 + a_c^{\perp} (\epsilon_1 + \epsilon_2) - (D_1 + D_3) \epsilon_3 - (D_2 + D_4) (\epsilon_1 + \epsilon_2), \quad (2.6)$$

która dla najczęściej spotykanego przypadku, czyli naprężenia dwuosiowego przyjmuje postać:

$$\Delta Eg = 2\epsilon_1 \left(-\frac{C_{13}}{C_{33}} (a_c^{\parallel} - D_1 - D_3) + a_c^{\perp} - D_2 - D_4 \right). \quad (2.7)$$

Oprócz potencjałów deformacyjnych, które opisują przesunięcia pasm dla małych odkształceń, przeprowadziliśmy symulacje dla dużych odkształceń. Dwa przypadki, które badaliśmy, to ciśnienie hydrostatyczne do 15 GPa i odkształcenie dwuosiowe od -4% do 4% przy jednoczesnym optymalizowaniu parametrów c i u . Przypadek odkształcenia dwuosiowego występuje podczas wzrostu epitaksjalnego, gdy materiał przyjmuje stałą sieci podłoża w płaszczyźnie równoległej do podłoża, natomiast relaksuje pozostałe stopnie swobody, w tym przypadku parametry c i u , tak aby zminimalizować energię układu. Wyniki są podsumowane na rysunku 2.10, który pokazuje, jak fundamentalne przerwy wzbronione zmieniają się pod względem wartości i charakteru pod wpływem badanych odkształceń.

Z górnego panelu na rysunku 2.10 wynika, że istnieją trzy możliwości, jak charakter przerwy wzbronionej może ewoluować pod wpływem ciśnienia: jest ona prosta lub skośna dla wszystkich badanych ciśnień, albo zmienia się z prostej na skośną dla pewnej wartości ciśnienia. Minimum pasma przewodnictwa można znaleźć w jednym z czterech punktów: Γ , M , K lub na ścieżce $M - L$ w odległości około $\frac{1}{4}$ długości ścieżki od punktu L (jest tu nazywany punktem U). Nasze badania pokazały, że dla wszystkich azotków poza BN przerwy skośne zwiększają się pod wpływem ciśnienia, podczas gdy dla pozostałych materiałów maleją pod wpływem ciśnienia. Wraz z faktem, że przerwa prosta zawsze rośnie wraz z zastosowanym ciśnieniem, oznacza to, że zmiana przerwy skośnej na prostą przez zwiększenie ciśnienia nie jest możliwa. W reżimie niskiego ciśnienia poniżej 1 GPa tylko GaP i AlSb zmieniają charakter szczeliny pasmowej.

Przypadek odkształcenia dwuosiowego jest trudniejszy do zanalizowania, ponieważ pasma walencyjne wykazują bardziej złożone zachowanie. Zastosowanie ciśnienia hydrostatycznego zmienia rozszczepienie między pasmami walencyjnymi tylko nieznacznie w sposób niemal liniowy, podczas gdy odkształcenie dwuosiowe powoduje znacznie szybsze, nieliniowe zmiany i dla wielu materiałów prowadzi do zmiany kolejności pierwszego i drugiego najwyższego pasma walencyjnego dla pewnej wartości (dodatniej lub ujemnej) odkształcenia dwuosiowego. Na przykład dla AlP, InP i InAs inwersja występuje w okolicach 1% , co wyraźnie widać jako gwałtowną zmianę nachylenia krzywej (patrz dolny panel na rysunku 2.10). Dla wielu materiałów można zaobserwować zmianę charakteru przerwy fundamentalnej. W szczególności GaAs wykazuje przejście od przerwy prostej

do pseudo-prostej, co może być wykorzystane do przełączania luminescencji poprzez zastosowanie naprężenia.⁵⁸

2.3. WNIOSKI

W tym rozdziale zostały wyznaczone kluczowe parametry materiałowe dla kompletnego zestawu półprzewodników III-V w ich metastabilnej strukturze wurcytu. Zaobserwowano trendy chemiczne i porównano wyniki z bardziej stabilnymi odpowiednikami w strukturze blendy cynkowej. Wiele właściwości fizycznych (na przykład geometria, właściwości sprężyste, wartości przerw energetycznych) jest bardzo podobnych w obu strukturach, co wynika z prawie identycznego układu najbliższych sąsiadów, które tworzą czworościan. Istnieją jednak istotne różnice wynikające z niższej symetrii struktury wurcytowej, najważniejsze z nich to zmiany w strukturze pasmowej (dodatkowe rozszczepienie w pasmach walencyjnych i dodatkowe pasmo przewodnictwa w punkcie Γ , które wynika ze zwijania pasm) oraz obecność dużej polaryzacji elektrycznej. Nasz zestaw parametrów pozwala uwzględnić oba te efekty w modelowaniu. Parametryzacja oparta na 6-pasmowej metodzie $k \cdot p$ oferuje prosty model z rozsądną dokładnością, zapewniając efektywną metodę inżynierii heterostruktur, w szczególności modelowanie studni kwantowych opartych na nanodrutach.

2.4. SZCZEGÓŁY OBLICZEŃ

Ze względu na szeroki zakres typów obliczanych właściwości, do badań użyto dwóch kodów DFT: Abinit i VASP, wykorzystując ich unikalne zalety i cechy, aby uzyskać bardziej dokładne wyniki efektywniej. Optymalizacja geometrii została przeprowadzona przy użyciu pakietu Abinit,⁵⁹ wykorzystując potencjały PAW⁶⁰ oraz funkcjonal GGA korelacyjno-wymienny Wu i Cohena.⁶¹ Kod Abinit został wybrany do optymalizacji geometrii pod wpływem różnych naprężeń, ponieważ pozwala na bardziej selektywną optymalizację parametrów struktury niż VASP. Wybór funkcjonału był oparty na rezultatach wcześniejszej pracy,⁶² gdzie pokazana jego dokładność dla związków III-V. Dla materiałów w strukturze ZB otrzymane parametry sieci mają średni bezwzględny błąd procentowy od danych eksperymentalnych mniejszy niż 0,3%. Dowodzi to, że stosowana metoda obliczeń strukturalnych daje dokładne wyniki dla związków III-V. Wszystkie parametry strukturalne i sprężyste zostały więc obliczone przy użyciu kodu Abinit.

Obliczenia struktur pasmowych zostały przeprowadzone przy użyciu kodu VASP,^{63–65} gdzie wykorzystano metodę PAW⁶⁶ i funkcjonal MBJ.⁶⁷ Wybór tego funkcjonału był podyktowany faktem, że dostarcza on bardziej dokładny opis struktur pasmowych (w szczególności przerw energetycznych) niż standardowy funkcjonal LDA lub GGA, przy podobnych kosztach obliczeniowych. Wcześniej pokazano,^{67–70} że dokładność przerw energetycznych uzyskanych metodą MBJ jest porównywalna z tą uzyskaną za pomocą

bardziej złożonych metod, takich jak GW lub funkcjonały hybrydowe, a jednocześnie MBJ wymaga znacznie mniej zasobów obliczeniowych. Ponadto parametr c funkcjonału MBJ można ustawić i dostosować, aby dokładnie odwzorować eksperymentalną przerwę energetyczną.⁶⁸ Dla większości związków III-V w strukturze WZ przerwa energetyczna nie jest dokładnie znana, natomiast dla ich odpowiedników w strukturze ZB jest ona dokładnie wyznaczona eksperymentalnie. Zakładając, że korekta, którą należy nałożyć na samouzgodnioną wartość parametru c , tak aby do odwzorować eksperymentalną przerwę energetyczną w systemach o strukturze ZB, może być przetransferowana do przypadku struktury WZ, można zastosować następującą procedurę:

- 1) obliczyć samouzgodnioną wartość parametru c (c_{sc}) dla danego związku III-V w strukturze ZB.
- 2) Znaleźć wartość c , która daje eksperymentalną przerwę (c_{exp}).
- 3) Obliczyć stosunek c_{exp}/c_{sc} dla struktury ZB.
- 4) Dla tego samego związku, ale w strukturze WZ, wyznaczyć samouzgodnioną wartość parametru c (c_{sc}), a wartość c_{exp} ustawić zgodnie z wcześniej obliczonym stosunkiem c_{exp}/c_{sc} dla struktury ZB.

Metoda została zweryfikowana dla systemów, dla których znana jest eksperymentalna przerwa energetyczna w obu strukturach i okazała się bardzo dokładna, a jednocześnie jest efektywna obliczeniowo (patrz porównanie przerw w tabeli 2.5).

Do obliczenia potencjałów deformacyjnych, potrzebne są bezwzględne przesunięcia energetyczne krawędzi pasm pod wpływem przyłożonych naprężeń, co jest dość trudne do obliczenia w metodach DFT w reprezentacji fal płaskich. W tym badaniu do obliczeń potencjałów deformacyjnych i względnych położenia pasm w różnych materiałach użyto metody superkomórkowej.^{80,81} Polega ona na zbudowaniu superkomórki z warstwą materiału i warstwą próżni, tak aby móc wycechować energię stanów w materiale względem poziomu próżni, odnosząc się do uśrednionego potencjału w obu obszarach. Grubość warstwy próżni musi być wystarczająco duża, aby uniknąć oddziaływania między periodycznymi powieleniami materiału, a potencjał w środku próżni musi być odpowiednio zbieżny i płaski. Warstwa kryształu została zorientowana w kierunku prostopadłym do [0001], aby uniknąć obecności pola elektrycznego. Strategia obliczeń polega na wyznaczeniu dla każdego punktu, wzdłuż kierunku prostopadłego do warstwy materiału, średniego potencjału pochodzącego od warstwy prostopadłej, a następnie obliczeniu tzw. makroskopowo uśrednionego potencjału,⁸¹ czyli kolejnemu uśrednianiu tym razem w kierunku równoległym, w zakresie o długości stałej sieci. W ten sposób można jednoznacznie znaleźć średnią wartości potencjału w centrum materiału i w próżni oraz zweryfikować ich zbieżność względem grubości obu obszarów. Taka sama procedura jest zastosowana dla komórki elementarnej materiału objętościowego, wzdłuż odpowiedniego kierunku krystalograficznego. Potencjał w centrum materiału w superkomórce jest następnie zrównywany z potencjałem materiału objętościowego i oba są przesuwane tak, aby potencjał w próżni w superkomórce był równy

Tabela 2.5. Fundamentalne przerwy energetyczne (w eV) dla wszystkich systemów III-V w strukturach WZ i ZB. ZB_{sc} i WZ_{sc} to przerwy energetyczne uzyskane przy użyciu samouzgodnionych parametrów c . ZB_{exp} to eksperymentalne przerwy energetyczne używane do procedury dopasowania, a WZ_{exp} to wyniki eksperymentalne prezentowane dla porównania. WZ_{fit} to wartości przerw energetycznych dla struktury WZ uzyskane przy użyciu dopasowanych wartości c_{fit}^{WZ} . Wartości referencyjne zostały zaczerpnięte z prac,^{38,44} jeśli nie jest podane inaczej.

	ZB_{sc}	ZB_{exp}	WZ_{sc}	WZ_{fit}	WZ_{exp}	c_{fit}^{WZ}
BN	5.797	6.400 ^a	6.684	7.417		1.4789
BP	2.051	2.010 ^b	1.918	1.866		1.1573
BAs	1.685	1.820 ^c	1.635	1.777		1.2787
BSb	1.027	1.027 ^d	1.152	1.152		1.1937
AlN	4.803	5.340 ^e	5.311	5.724	6.25	1.4565
AIP	2.396	2.52	2.677	2.796		1.2046
AlAs	2.082	2.24	2.281	2.428		1.2434
AlSb	1.542	1.696	1.348	1.527		1.2365
GaN	3.186	3.299	3.378	3.494	3.51	1.3829
GaP	2.386	2.35	2.309	2.268	2.19 ^g	1.2074
GaAs	1.478	1.519	1.412	1.44	1.467 ^h	1.2443
GaSb	0.643	0.812	0.511	0.623		1.2566
InN	0.745	0.610 ^f	0.94	0.8	0.78	1.2559
InP	1.613	1.424	1.673	1.484	1.490 ⁱ	1.1685
InAs	0.488	0.417	0.525	0.455	0.458 ^j	1.2109
InSb	0.135	0.235	0.149	0.246		1.2409

^bRef,⁷² ^cRef,⁷³ ^dSelf-consistent value, ^eRef,⁷⁴ ^fRef,⁷⁵ ^gRef,⁷⁶ ^hRef,⁷⁷ ⁱRef,⁷⁸ ^jRef⁷⁹

zero. Wypadkowe przesunięcie energetyczne jest następnie stosowane do obliczonych struktur pasmowych, w rezultacie cechując wartości energii pasm względem próżni. Procedurę powtarzano dla wszystkich naprężeń, co gwarantuje, że skala energetyczna jest taka sama dla wszystkich naprężeń. Do procedury użyto superkomórek o grubości dwudziestu stałych sieci w kierunku prostopadłym do osi c , gdzie materiał i próżnia zajmowały po połowie dostępnego obszaru.

Wszystkie parametry obliczeniowe (energia odcięcia, próbkowanie punktów k) zostały poddane starannym badaniom zbieżności. Obliczenia optymalizacji geometrii w Abinitie zostały przeprowadzone przy energii odcięcia 60 Hartree oraz siatce k o wymiarach $8 \times 8 \times 4$ centrowanej w punkcie Γ . W obliczeniach struktury elektronowej w VASPie energia odcięcia została ustawiona na 600 eV, a siatka k miała wymiary $11 \times 11 \times 7$ i była centrowana w punkcie Γ . Wszystkie obliczenia wykorzystały rekomendowane zestawy danych PAW udostępnione przez twórców Abinita (z elektronami d traktowanymi jako walencyjne) oraz VASPa (z elektronami d traktowanymi jako rdzeniowe).

3. PÓŁPRZEWODNIKI GRUPY IV W STRUKTURACH 2H, 4H, 6H I 3C

Nanotechnologia ma ogromny wpływ na rozwój przemysłu półprzewodnikowego, zwłaszcza poprzez inżynierię nanostruktur, takich jak nanodrut, otwierając tym samym nowe perspektywy w inżynierii materiałowej dzięki możliwości dostosowywania właściwości fizycznych nanostruktur w porównaniu z materiałami objętościowymi. Niniejszy rozdział prezentuje kompleksowe badanie nad półprzewodnikami grupy IV oraz ich binarnymi związkami w czterech politypach: 2H, 3C, 4H i 6H, skupiając się na ich potencjale zastosowań optoelektronicznych. Głębokie zrozumienie tych politypów jest szczególnie istotne dla technologii opartych na nanodrutach. Poprzez modelowanie z zasad pierwszych, przeanalizowano właściwości strukturalne i elektronowe tych materiałów, kładąc nacisk na ich strukturę pasmową, stabilność oraz możliwości zastosowań jako emitery światła. Wykorzystano uogólniony model Isinga do omówienia stabilności materiałów i skłonności do politypizmu. Określono również względne położenia krawędzi pasm oraz sparametryzowano 6-pasmowy model $k \cdot p$ w celu głębszego zrozumienia właściwości elektronowych badanych materiałów. Ze względu na kompleksowy charakter tego badania, przeanalizowano tendencje chemiczne obecne we wszystkich badanych właściwościach. Nasze teoretyczne przewidywania dobrze zgadzają się z istniejącymi danymi eksperymentalnymi, sugerując nowe kierunki rozwoju dla urządzeń opartych na nanostrukturach. Dyskusja obejmuje również implikacje tych wyników dla produkcji urządzeń optoelektronicznych z badanych materiałów IV-IV, podkreślając wyzwania i możliwości dla przyszłych badań w zakresie syntezy nanodrutów i ich zastosowań.

3.1. MOTYWACJA

Nanotechnologia stała się kluczowym elementem rozwoju przemysłu półprzewodnikowego. Oferuje nowe możliwości w zakresie inżynierii funkcjonalności materiałów, ponieważ właściwości fizyczne nanostruktur mogą być swobodniej dostosowywane niż w przypadku materiałów objętościowych.^{13,82–85} Nic więc dziwnego, że wiele wysiłku zostało włożone w rozwój technologii wzrostu i syntezy takich struktur.^{86,87} Wśród nich szczególnie interesujące są nanodrut, ponieważ otwierają nowe możliwości mieszania ze sobą różnych materiałów. Wykazują one większą tolerancję na niedopasowanie sieci krystalicznej, co pozwala na tworzenie szerszego zakresu heterostruktur i stopów.⁸⁸ Heterostruktury w

takich systemach często posiadają ostre interfejsy,^{89,90} co zwiększa kontrolowalność ich właściwości. Dodatkowo, sposób wzrostu nanodrutów promuje tworzenie się politypów heksagonalnych,^{2,3} które dla większości półprzewodników grupy IV i III-V są niestabilne w postaci objętościowej. Właściwości różnych politypów danego materiału mogą się różnić, ale jednocześnie zachowują one dopasowanie sieci krystalicznej. Otwiera to nowe możliwości w dostosowywaniu właściwości tych materiałów do zastosowań w nowoczesnych urządzeniach półprzewodnikowych.

Wśród półprzewodników grupy IV najbardziej znaczący przykład politypizmu występuje w węglu krzemu (SiC), gdzie rozróżniono setki różnych politypów.⁴ Źródło tak szerokiego spektrum różnych struktur leży w sekwencji układania się kolejnych warstw, gdzie istnieje nieograniczona liczba permutacji możliwych względnych pozycji dwuwarstw w kierunku krystalograficznym [0001]. Najczęstsze formy SiC to struktury 2H, 3C, 4H i 6H, gdzie liczba oznacza liczbę dwuwarstw w komórce prymitywnej, a litera oznacza sześciokątną (H) lub kubiczną (C) symetrię kryształu. Ponieważ SiC ma duże znaczenie dla przemysłu ze względu na swoje właściwości mechaniczne, termiczne i elektroniczne, jego politypizm był przedmiotem licznych badań.⁴⁻⁶ Nanodrutu SiC również przyciągnęły dużo uwagi ze względu na perspektywę połączenia właściwości SiC z zaletami nanostruktur.⁹¹

Chociaż w swojej formie objętościowej większość półprzewodników grupy IV i III-V nie wykazuje politypizmu, postęp w technikach syntezy pozwala na tworzenie nanodrutów złożonych z różnych politypów.^{2,3} Wiele z tych struktur oferuje nowe możliwości w zastosowaniach, zwłaszcza w optoelektronice. Przykładem może być german (Ge) w formie 2H, który dzięki prostej przerwie wzbronionej może być wykorzystywany jako emiter światła, w przeciwieństwie do swojego typowego kubicznego (3C) odpowiednika.^{85,92} Chociaż najniższe przejście optyczne w czystym germanie 2H ma niską siłę oscylatora,⁹³ wykazano, że poprzez zastosowanie naprężenia^{94,95} lub mieszania z krzemem^{92,95,96} można otrzymać z niego silną fotoluminescencję w bliskiej podczerwieni, a jednocześnie jest on kompatybilny z technologią krzemową. Inne obiecujące materiały do optoelektroniki, które można zintegrować z krzemem, to stopy germanu z cyną. Przewiduje się, że german z domieszką ponad 10% cynku jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej z emisją w zakresie średniej podczerwieni,⁹⁷⁻⁹⁹ ale wytworzenie takiego stopu w formie objętościowej jest dużym wyzwaniem technologicznym. Z drugiej strony, nanodrutu z domieszką nawet do 10% cyny oparte na rdzeniu z germanu zostały pomyślnie wytworzone i zbadane.^{100,101}

Biorąc pod uwagę nowe możliwości, jakie otwierają nanodrutu półprzewodników grupy IV, bardzo pożądane są szeroko zakrojone badania teoretyczne ich politypów heksagonalnych. Przewidywanie ich właściwości elektronowych na podstawie modelowania z zasad pierwszych może znacznie przyspieszyć postęp w rozwoju urządzeń opartych na nanostrukturach. Niniejsze badanie są poświęcone temu problemowi, modelując wszystkie półprzewodniki grupy IV (z wyjątkiem ołowiu) oraz ich binarne związki w czterech najbar-

dziej istotnych politypach: 2H, 3C, 4H i 6H. Badania skupiają się głównie na zastosowaniach optoelektronicznych, dlatego położono nacisk na strukturę geometryczną materiałów i ich właściwości elektronowe. Dla lepszego zrozumienia tych ostatnich wyznaczono względne położenia krawędzi pasm i sparametryzowano struktury pasmowe z obliczeń DFT za pomocą 6-pasmowego modelu $k \cdot p$, który jest szeroko stosowany w modelowaniu azotków III-V w fazie 2H.^{11, 102, 103} Badania obejmują również rozważania dotyczące stabilności, aby wskazać, które materiały są technologicznie osiągalne oraz który polityp jest energetycznie preferowany. Omówiono potencjalnych kandydatów do zastosowań jako emitery światła, uwzględniając ich przerwy energetyczne i reguły wyboru. Wyniki są w dobrej zgodności z istniejącymi badaniami teoretycznymi i eksperymentalnymi.

3.2. WYNIKI

3.2.1. Właściwości strukturalne

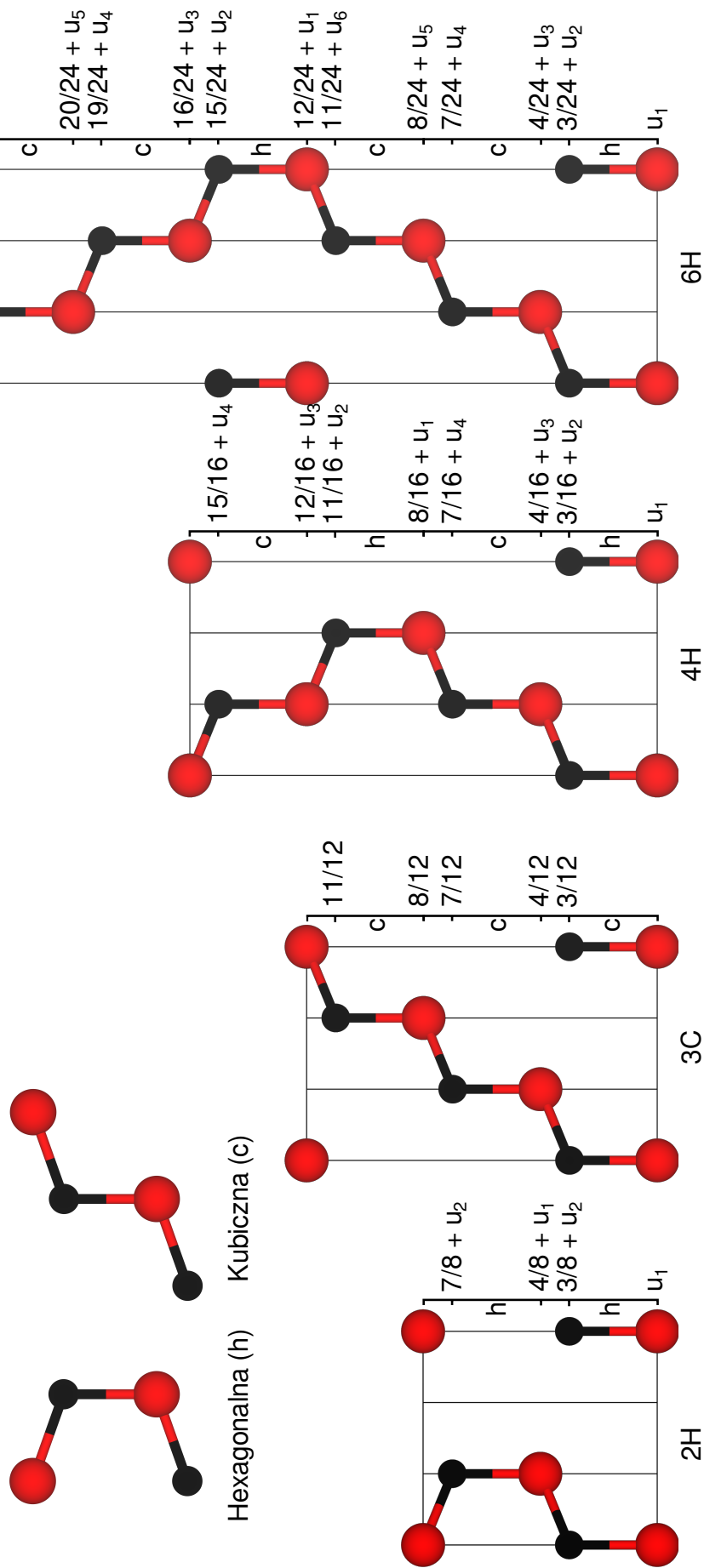
Struktury badanych politypów są przedstawione na rysunku 3.1 w heksagonalnych komórkach prymitywnych, gdzie zaznaczone są wiązania leżące w płaszczyźnie krystalograficznej $(11\bar{2}0)$. Dla łatwiejszego porównania różnych faz struktura kubiczna 3C jest zareprezentowana w superkomórce heksagonalnej. Można zauważyć, że różnice między fazami wynikają z sekwencji układania dwuwarstw atomowych wzdłuż kierunku krystalograficznego $[0001]$, które są odpowiednio ABA, ABCA, ABCBA i ABCACBA dla 2H, 3C, 4H i 6H. Oprócz tego dwuwarstwy są klasyfikowane na dwa typy: heksagonalne (h), gdy ograniczające wiązania nie są równoległe, i kubiczne (c), gdy ograniczające wiązania są równoległe. Mówiąc inaczej, dla dwuwarstw heksagonalnych jedno z ograniczających wiązań jest obrócone o 180° względem drugiego wokół wiązania chemicznego w kierunku $[0001]$, a dla dwuwarstw kubicznych nie jest obrócone. Na rysunku 3.1 można zauważyć, że fazy różnią się liczbą dwuwarstw h i c . Na podstawie tej obserwacji można zdefiniować parametr zwany poziomem heksagonalności jako stosunek warstw heksagonalnych do całkowitej liczby warstw w komórce elementarnej. Poziomy heksagonalności dla 2H, 3C, 4H i 6H wynoszą odpowiednio: 1, 0, $\frac{1}{2}$ i $\frac{1}{3}$.

Formalny opis geometrii jest dany przez dwa parametry sieci a , c oraz $(p - 1)$ parametrów komórki u_i , które określają stopień swobody w położeniach atomowych. Definicja komórki elementarnej w tych badaniach jest dana przez wektory prymitywne:

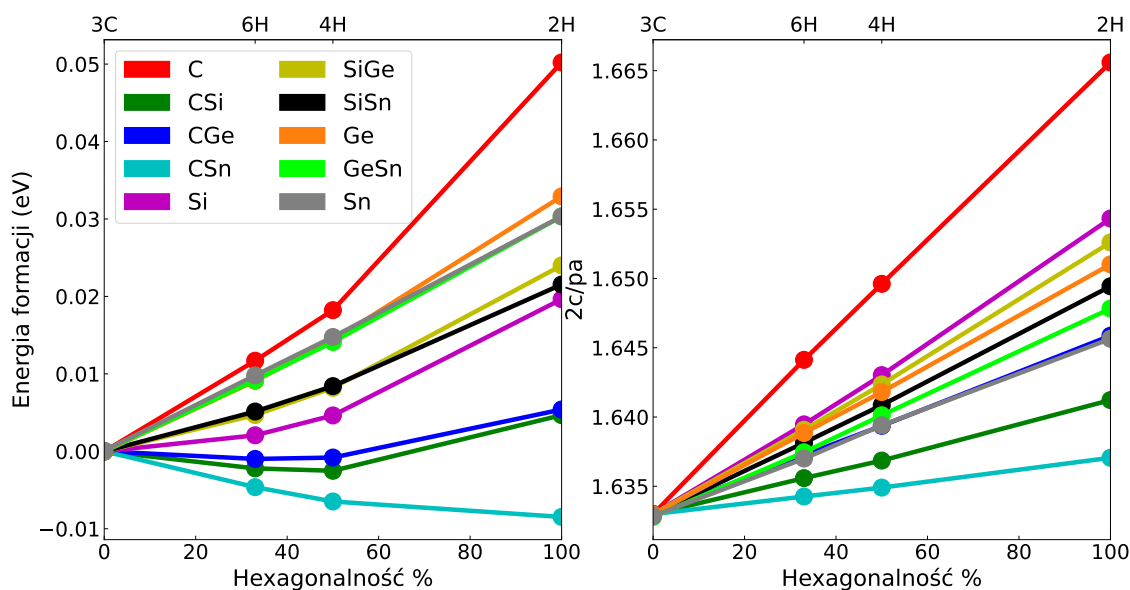
$$a_1 = a(1, 0, 0), \quad a_2 = a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \quad a_3 = c(0, 0, 1)$$

i położenia atomów we współrzędnych zredukowanych:

$$(0, 0, z), \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z\right), \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z\right),$$



Rysunek 3.1. Heksagonalna komórka prymitywna badanych materiałów. Struktura 3C jest zareprezentowana w heksagonalnej superkomórce. Na rysunku pokazano przekrój przez płaszczyznę $(1\bar{1}20)$ i zaznaczono na nim wiązania w tej płaszczyźnie. Struktury różnią się między sobą sekwencją występowania po sobie dwuwarstw heksagonalnych (h) i kubicznych (c), które z kolei różnią się między sobą kierunkiem wiązań, które je ograniczają. Na rysunku zdefiniowano też położenia atomów za pomocą parametrów u_i .



Rysunek 3.2. Trendy energii formowania (liczonej na parę atomów) oraz stosunku stałych sieci w funkcji heksagonalności.

gdzie z dla każdego atomu jest określone na rysunku 3.1 za pomocą parametrów u_i , których wartości podane są w tabeli 3.2.

Konfiguracja najbliższych sąsiadów w każdej strukturze to czworościan, który jest lekko zniekształcony dla faz heksagonalnych (długości i kąty wiązań są delikatnie różne). Dla idealnej struktury $\frac{2c}{pa} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ i $u_i = 0$, co ma miejsce dla 3C, podczas gdy dla kryształów heksagonalnych w ogólności równości te nie są spełnione. Wartości parametrów sieciowych z obliczeń DFT są przedstawione w tabeli 3.1 i tabeli 3.2. Jak można zobaczyć na rysunku 3.2, w wszystkich badanych materiałach stosunki $\frac{2c}{pa}$ są większe od wartości idealnej i rosną liniowo wraz z heksagonalnością, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami.¹⁰⁴ Jest to jednak w sprzeczności z wcześniejszą empiryczną zasadą, że gdy materiał jest stabilny w fazie 2H, to ten stosunek jest mniejszy od wartości idealnej,^{39,41} co nie jest prawdą dla CSn. Oddzielnie, stała sieci a zawsze maleje wraz z heksagonalnością, a stosunek $\frac{2c}{p}$ rośnie. Mimo tego różne politypy są raczej dostosowane do siebie pod względem stałej sieci, przy różnicach w parametrze a nie przekraczających 0.056%. Z drugiej strony współczynnik sprężystości objętościowej, który jest miarą elastyczności materiału, jest praktycznie taki sam dla wszystkich wartości heksagonalności. Małe różnice we współczynniku sprężystości i w stałej sieciowej wskazują, że politypy mogą swobodnie współistnieć zarówno w naprzężonych, jak i nienaprzężonych heterostrukturach.

3.2.2. Stabilność politypów

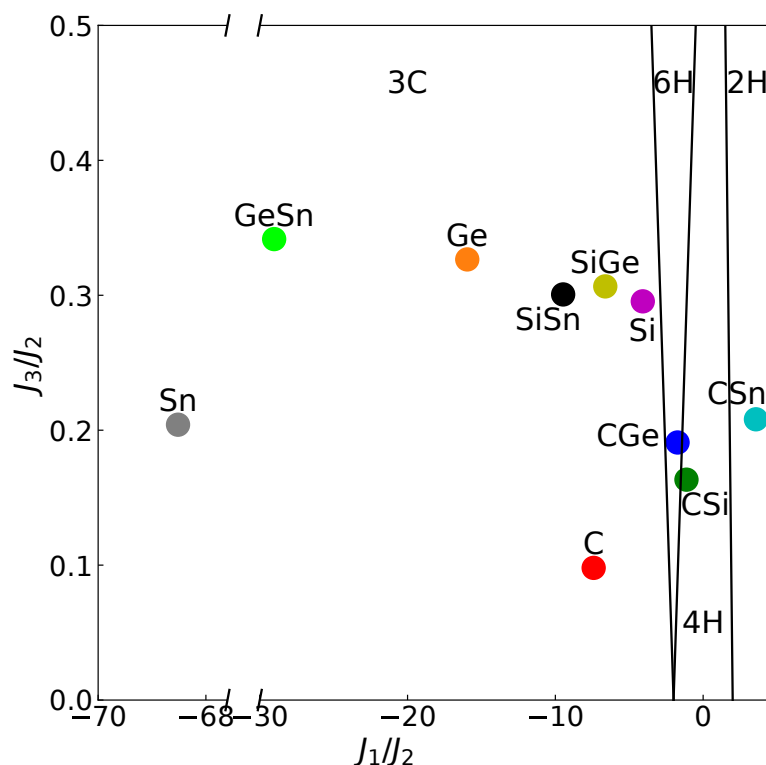
Energia formowania kryształu względem fazy 3C jest przedstawiona na rysunku 3.2, natomiast wartości numeryczne są podane w tabeli 3.1. Można zauważyć, że dla wszystkich materiałów z wyjątkiem związków z węglem faza 3C jest energetycznie preferowana. Dla

Tabela 3.1. Stałe sieci, współczynnik sprężystości objętościowej oraz energia całkowita układu liczona na parę atomów.

		a	2c/p	B_0	E (eV)
C	3C	2.499	4.081	468	-20.252
	6H	2.494	4.100	472	-20.241
	4H	2.491	4.110	471	-20.234
	2H	2.485	4.139	466	-20.202
Si	3C	3.820	6.239	97	-11.920
	6H	3.814	6.253	97	-11.918
	4H	3.811	6.261	97	-11.915
	2H	3.803	6.291	97	-11.900
Ge	3C	3.993	6.520	72	-10.349
	6H	3.986	6.533	72	-10.340
	4H	3.983	6.540	72	-10.335
	2H	3.976	6.564	73	-10.316
Sn	3C	4.581	7.480	45	-8.952
	6H	4.574	7.488	46	-8.942
	4H	4.572	7.495	46	-8.937
	2H	4.565	7.513	46	-8.922
CSi	3C	3.062	5.000	229	-16.645
	6H	3.060	5.005	229	-16.647
	4H	3.060	5.008	229	-16.647
	2H	3.057	5.018	230	-16.640
CGe	3C	3.223	5.262	197	-14.484
	6H	3.219	5.270	198	-14.485
	4H	3.217	5.274	198	-14.485
	2H	3.213	5.288	198	-14.479
CSn	3C	3.545	5.789	145	-13.033
	6H	3.543	5.790	145	-13.038
	4H	3.542	5.790	145	-13.040
	2H	3.539	5.794	146	-13.042
SiGe	3C	3.901	6.371	85	-11.090
	6H	3.895	6.384	85	-11.085
	4H	3.892	6.391	85	-11.082
	2H	3.884	6.418	85	-11.066
SiSn	3C	4.221	6.893	65	-10.125
	6H	4.215	6.904	65	-10.120
	4H	4.212	6.911	65	-10.117
	2H	4.204	6.934	65	-10.104
GeSn	3C	4.293	7.011	57	-9.593
	6H	4.287	7.020	57	-9.584
	4H	4.284	7.026	57	-9.579
	2H	4.277	7.047	57	-9.563

Tabela 3.2. Parametry u_i , definiujące położenia atomów (patrz rysunek 3.1) ($\times 10^{-4}$).

	u_2^{2H}	u_2^{4H}	u_3^{4H}	u_4^{4H}	u_2^{6H}	u_3^{6H}	u_4^{6H}	u_5^{6H}	u_6^{6H}
C	-6.757	13.975	15.087	-1.115	12.674	14.004	6.975	5.699	-1.319
Si	-10.916	6.512	8.462	-1.942	6.363	7.711	3.445	2.917	-1.349
Ge	-8.150	7.638	9.556	-1.913	6.950	8.523	3.763	3.187	-1.563
Sn	-4.970	6.671	8.043	-1.382	6.020	6.993	3.213	2.797	-0.983
CSi	8.010	5.362	6.412	5.881	3.565	0.722	0.592	-1.078	-1.202
CGe	-3.918	4.091	6.980	1.421	3.641	3.093	0.988	0.386	-2.060
C Sn	5.362	3.480	4.320	3.767	2.188	0.062	0.114	-0.518	-0.798
SiGe	-10.050	6.604	8.066	-2.604	6.305	8.207	3.673	3.053	-1.154
SiSn	-9.188	5.353	8.127	-1.223	5.160	6.022	2.242	1.945	-1.961
GeSn	-6.630	6.719	9.453	-0.444	6.128	6.452	2.665	2.245	-1.924



Rysunek 3.3. Diagram fazowy utworzony na podstawie stałych J_i z modelu ANNNI.

CSi i CGe fazy 4H i 6H mają najniższe energie, względnie blisko siebie, podczas gdy CSn ma minimum energii w fazie 2H. Dla pozostałych materiałów widać trend wzrostu energii wraz z heksagonalnością. Podobne trendy dla Si, Ge i CSi zostały przewidziane przez wcześniejsze badania teoretyczne.^{104,105} Wydaje się, że obecność węgla w związkach z grupy IV wzmacnia stabilność politypów heksagonalnych. Należy podkreślić, że binarne związki CGe, CSn, SiGe, SiSn i GeSn są przewidywane jako niestabilne przy zerowej temperaturze i ciśnieniu, z dodatnią energią formowania wynoszącą odpowiednio 0,408, 0,784, 0,022, 0,155, 0,029 eV/atom. Wiadomo również, że energetycznie stabilną fazą węgla jest faza grafitu, chociaż faza 3C jest również efektywnie stabilna z uwagi na długi czas przejścia fazowego.

Aby lepiej zrozumieć stabilność politypów, użyto proponowanego wcześniej modelu Isinga najbliższych sąsiadów (ANNNI)¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ do badania politypizmu na podstawie całkowitej energii układu z obliczeń DFT. Jest to model Isinga, w którym spin do góry $\sigma \uparrow$ i spin w dół $\sigma \downarrow$ są zastępowane kierunkiem wiązań sąsiednich dwuwarstw (chodzi o wiązania na rysunku 3.1, które nie są równoległe do kierunku [0001]). Hamiltonian opisujący wkład do energii systemu pochodzący z różnych ułożeń kolejnych dwuwarstw przyjmuje postać:

$$E = -\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{\infty} J_j \sigma_i \sigma_{i+j}$$

Tabela 3.3. Parametry J_i modelu ANNNI w meV.

	J_1	J_2	J_3
C	25.448	-3.435	-0.337
Si	10.587	-2.593	-0.766
Ge	16.816	-1.054	-0.344
Sn	15.178	-0.222	-0.045
CSi	2.735	-2.424	-0.396
CGe	3.032	-1.752	-0.335
CSn	-4.002	-1.120	-0.233
SiGe	12.586	-1.901	-0.583
SiSn	11.125	-1.174	-0.353
GeSn	15.336	-0.528	-0.180

gdzie suma po i obejmuje wszystkie dwuwarstwy w komórce jednostkowej politypu pH . Sumowanie po j odbywa się po wszystkich dwuwarstwach w kryształach i tutaj ograniczono je do trzech najbliższych dwuwarstw. Taki model zawiera trzy parametry, J_1 , J_2 i J_3 , które mogą być obliczone z różnicy energii formowania różnych politypów (formuły można znaleźć w innych pracach¹⁰⁸). Parametry wyznaczone w tej pracy są podane w tabeli 3.3. Można zauważyć, że pod względem wartości bezwzględnych dla większości materiałów J_1 jest o rząd wielkości większy niż J_2 , podobnie J_2 jest większy niż J_3 . Inną różnicą jest to, że J_1 ma znak dodatni, podczas gdy J_2 i J_3 są ujemne. Duże dodatnie wartości J_1 dla większości materiałów są przyczyną stabilności fazy 3C. Wyjątki stanowią CSi, CGe i CSn, gdzie J_1 i J_2 mają podobne wartości bezwzględne. CSn jest jedynym materiałem z ujemnym J_1 , dlatego faza 2H jest energetycznie preferowana. Podobne wartości parametrów J_1 i J_2 wskazują, że materiał ma stabilne politypy heksagonalne, a znak $\frac{J_1}{J_2}$ określa, czy są to fazy 6H/4H (minus) czy 4H/2H (plus).

Powyższa dyskusja jest zilustrowana diagramem fazowym na rysunku 3.3. Widać, że materiały, które są blisko granic diagramu fazowego, to te z podobnymi wartościami J_1 i J_2 . Spośród wszystkich materiałów tylko CSi i CGe znajdują się w regionie sugerującym duży politypizm (co dla CSi jest eksperymentalnie znane), natomiast CSn jest jedynym materiałem, który preferuje fazę 2H. Oprócz wyżej wymienionych materiałów, dwa materiały są stosunkowo blisko granicy 3C/6H, Si i SiGe, co wskazuje, że materiały te mogą preferować fazę heksagonalną we wzroście nanostruktur.

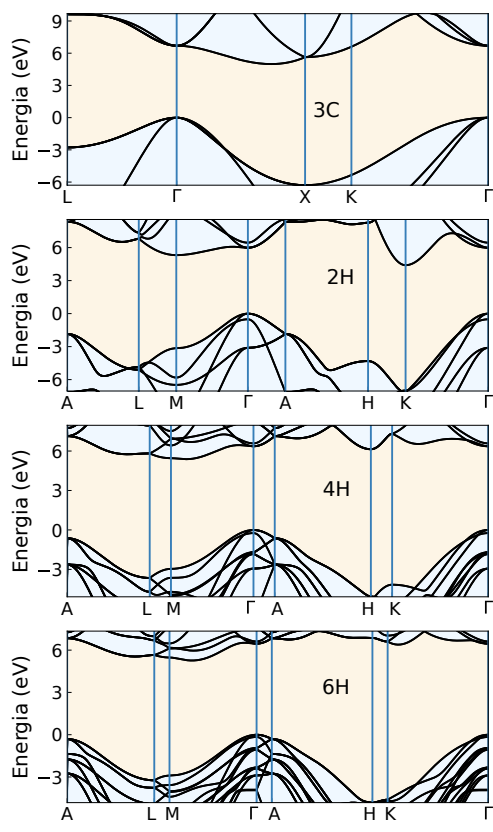
3.2.3. Właściwości elektronowe

Struktury pasmowe badanych materiałów są przedstawione na rysunkach 3.4-3.13, a ich najważniejsze parametry w tabeli 3.4. Ze względu na podobne otoczenie chemiczne atomów, struktury różnych politypów są jakościowo podobne. Wiele różnic można wyjaśnić na podstawie związania pasm, które pojawia się, gdy rozmiar komórki elementarnej i liczba

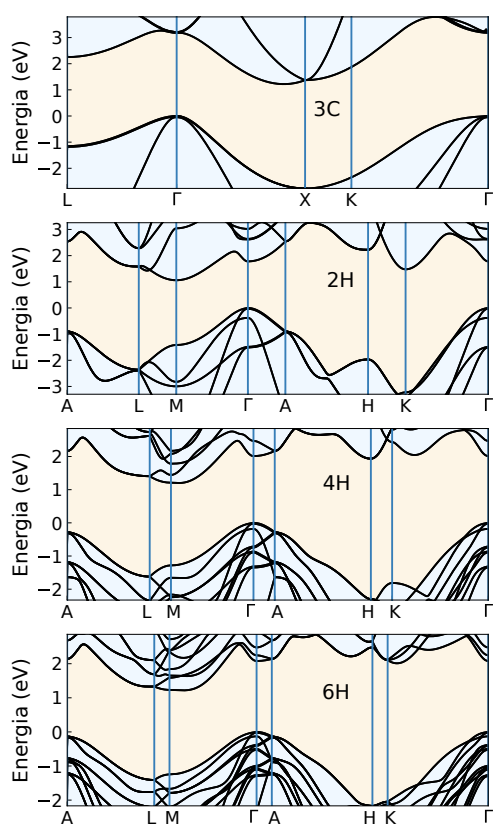
Tabela 3.4. Fundamentalne przerwy wzbronione oraz rozszczepienia Δ_{cr} i Δ_{so} . Pozycja globalnego minimum pasma przewodnictwa w strefie Brillouina jest podana obok wartości przerwy (gwiazdki oznaczają, że minimum nie jest dokładnie w punkcie wysokiej symetrii tylko obok tego punktu).

Energia punktu rozgałęzienia względem czubka pasma walencyjnego jest także podana.

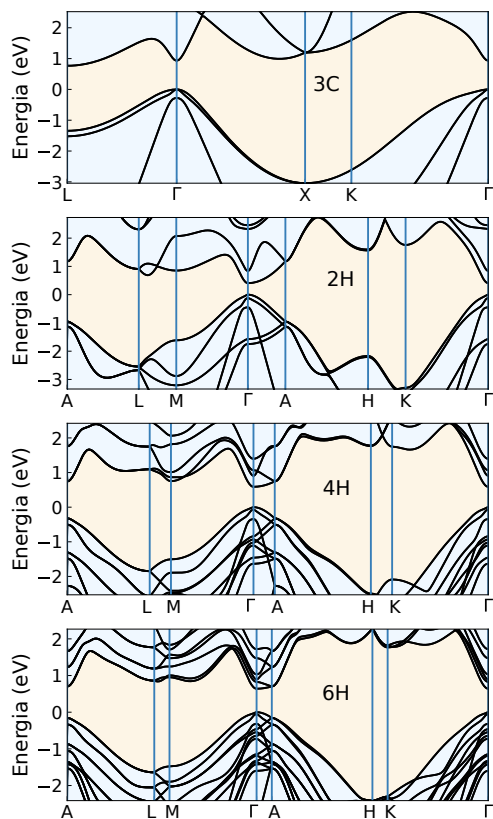
		E_g (eV)	Δ_{cr} (eV)	Δ_{so} (eV)	E_{bp} (eV)
C	3C	4.987X*	0.000	0.012	1.532
	6H	5.264M*	0.157	0.012	1.484
	4H	5.381M*	0.234	0.012	1.369
	2H	4.400K	0.512	0.013	1.076
Si	3C	1.219X*	0.000	0.047	0.274
	6H	1.218M*	0.109	0.048	0.217
	4H	1.201M*	0.164	0.049	0.146
	2H	1.058M	0.361	0.050	-0.062
Ge	3C	0.767L	0.000	0.277	-0.114
	6H	0.641 Γ	0.096	0.278	-0.165
	4H	0.589 Γ	0.143	0.277	-0.226
	2H	0.408 Γ	0.286	0.286	-0.385
Sn	3C	-0.434 Γ	-	-	-
	6H	-0.257 Γ	-	-	-
	4H	-0.253 Γ	-	-	-
	2H	-0.190 Γ	-	-	-
CSi	3C	2.330X	0.000	0.014	1.521
	6H	2.958M	0.036	0.014	1.540
	4H	3.179M	0.053	0.014	1.471
	2H	3.298K	0.119	0.014	1.433
CGe	3C	2.426X	0.000	0.039	1.169
	6H	2.890L*	0.058	0.035	1.173
	4H	2.974M*	0.084	0.035	1.109
	2H	3.251M	0.171	0.033	1.008
CSn	3C	1.477 Γ	0.000	0.061	0.796
	6H	1.543 Γ	0.024	0.063	0.838
	4H	1.582 Γ	0.033	0.067	0.805
	2H	1.690 Γ	0.096	0.042	0.772
SiGe	3C	1.120X*	0.000	0.166	0.103
	6H	1.081M*	0.104	0.166	0.051
	4H	1.092M*	0.160	0.160	-0.017
	2H	0.997M	0.314	0.182	-0.203
SiSn	3C	1.012L	0.000	0.300	-0.008
	6H	0.889 Γ	0.078	0.302	-0.043
	4H	0.842 Γ	0.117	0.302	-0.096
	2H	0.678 Γ	0.238	0.306	-0.234
GeSn	3C	-0.028 Γ	-	-	-
	6H	-0.030 Γ	-	-	-
	4H	-0.030 Γ	-	-	-
	2H	-0.055 Γ	-	-	-



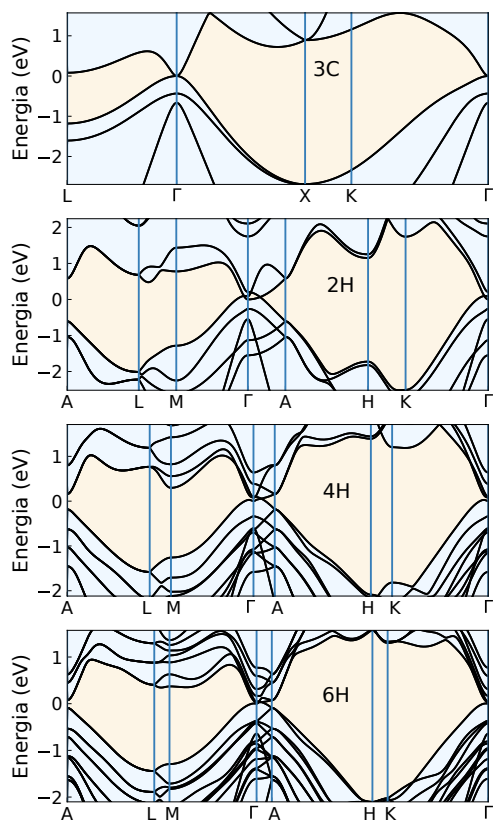
Rysunek 3.4. Struktury pasmowe C dla czterech badanych politypów.



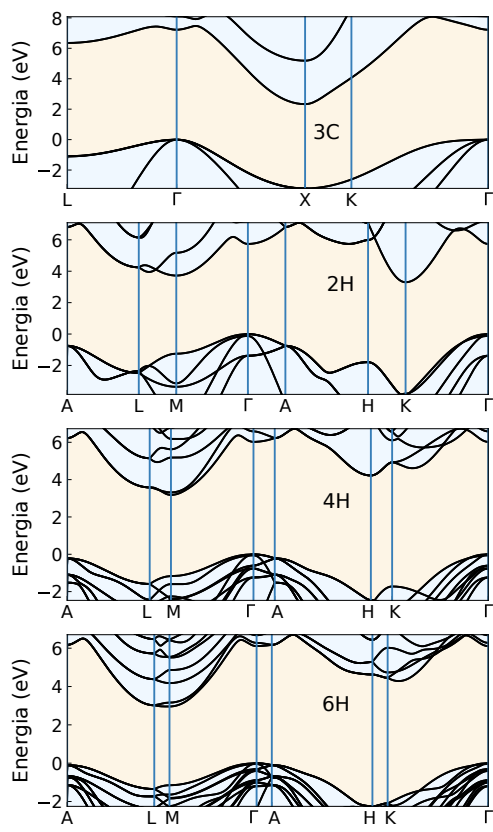
Rysunek 3.5. Struktury pasmowe Si dla czterech badanych politypów.



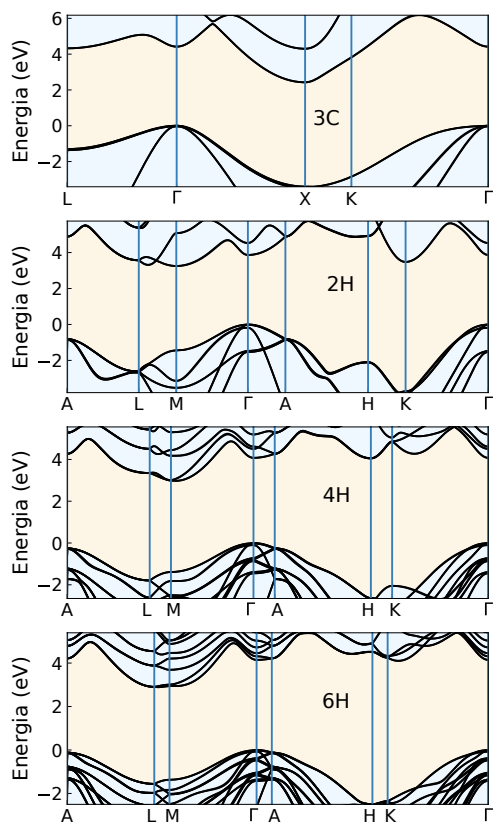
Rysunek 3.6. Struktury pasmowe Ge dla czterech badanych politypów.



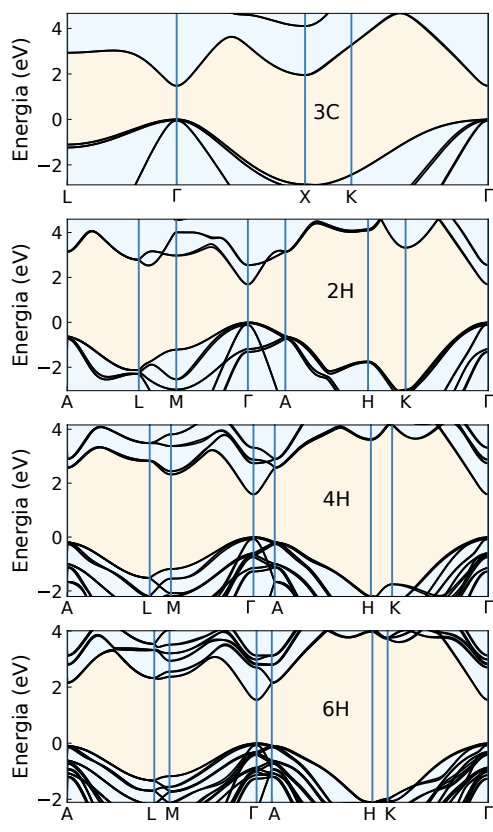
Rysunek 3.7. Struktury pasmowe Sn dla czterech badanych politypów.



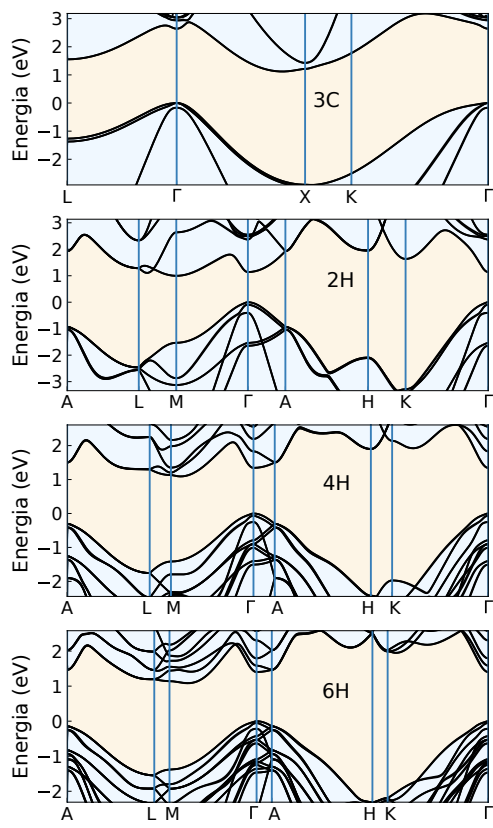
Rysunek 3.8. Struktury pasmowe CSi dla czterech badanych politypów.



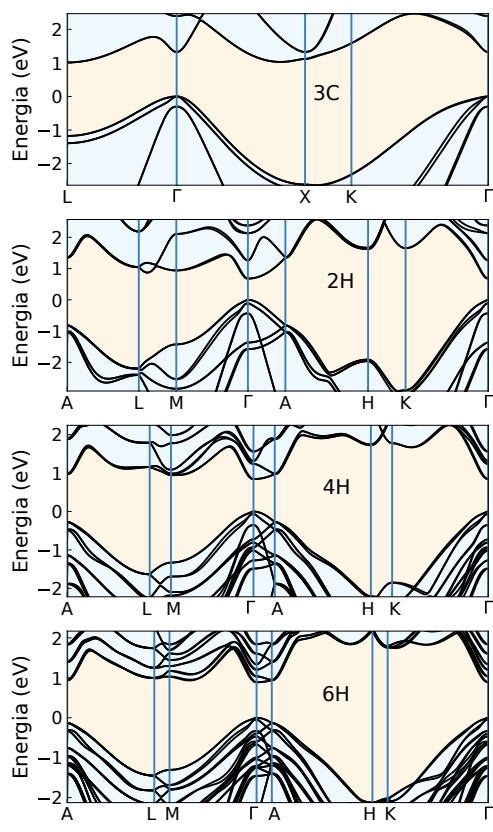
Rysunek 3.9. Struktury pasmowe CGe dla czterech badanych politypów.



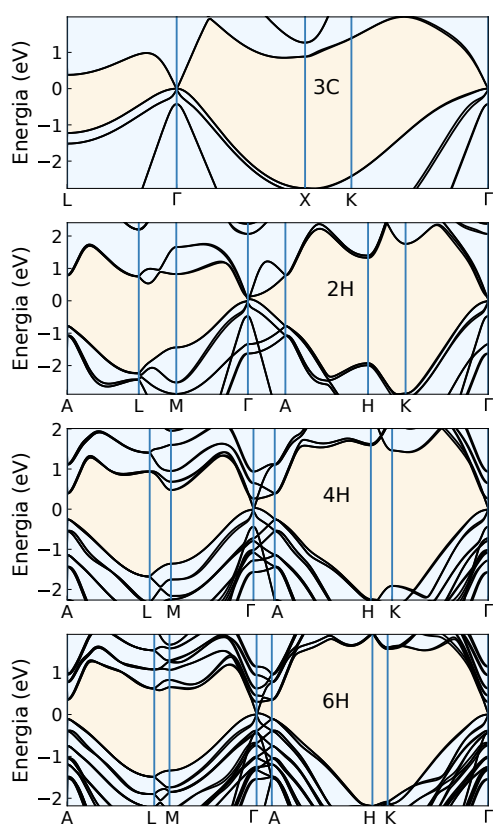
Rysunek 3.10. Struktury pasmowe CSn dla czterech badanych politypów.



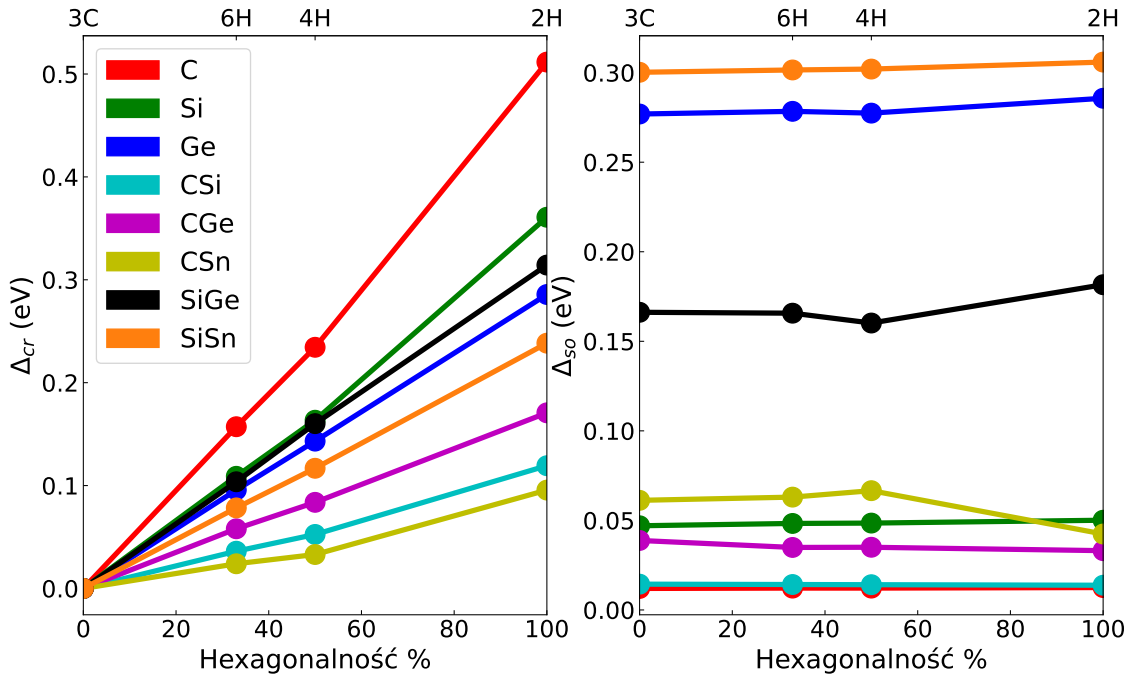
Rysunek 3.11. Struktury pasmowe SiGe dla czterech badanych politypów.



Rysunek 3.12. Struktury pasmowe SiSn dla czterech badanych politypów.



Rysunek 3.13. Struktury pasmowe GeSn dla czterech badanych politypów.



Rysunek 3.14. Trendy w wartościach rozszczepień Δ_{cr} i Δ_{so} .

atomów wzrastają, pozostawiając konfigurację najbliższych sąsiadów atomów podobną. W takich przypadkach struktury pasmowe składają się z większej liczby pasm, z rosnącym stopniem zwinięcia. Dotyczy to zwłaszcza ścieżek $\Gamma - L$ w 3C i $\Gamma - A$ w pH, gdzie pasma z 3C związają się do p różnych pasm w pH. Dla wszystkich badanych przypadków maksimum pasm walencyjnych zawsze znajduje się w punkcie Γ , a trzy najwyższe pasma mają zawsze tę samą kolejność, tj. $\Gamma_{9v}, \Gamma_{7v+}, \Gamma_{7v}$ (w notacji Kostera et al.¹⁰⁹). Z kolei minima pasm przewodnictwa w różnych materiałach znajdują się w różnych punktach strefy Brillouina, a ich kolejność różni się między różnymi materiałami.

Widoczne są dwa efekty związane z redukcją symetrii systemu. Pierwszy to zniesienie degeneracji lekkich i ciężkich dziur w punkcie Γ podczas zmiany symetrii z kubicznej na heksagonalną. Z uwagi na zniesioną degenerację, w strukturze heksagonalnej potrzebne są dwa parametry rozszczepień pasm walencyjnych, Δ_{cr} i Δ_{so} , które wiążą różnice energii pomiędzy pasmami w punkcie Γ za pomocą równania:

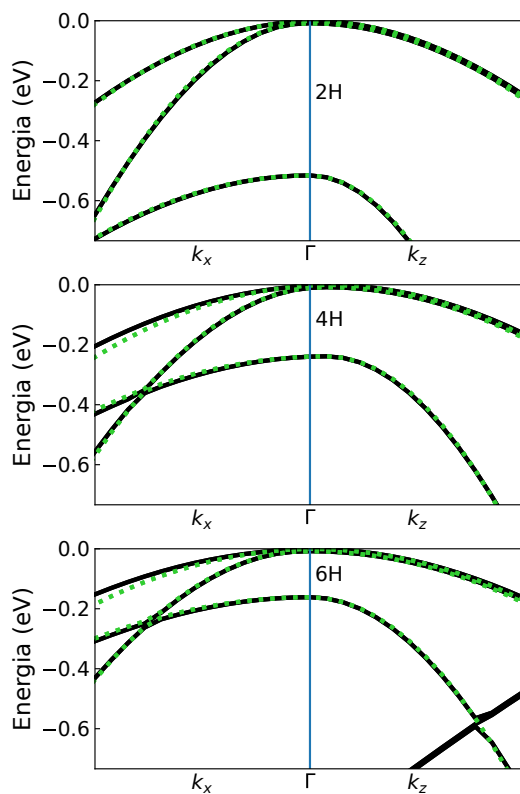
$$E_{v1} - E_{v2,v3} = \frac{\Delta_{cr} + \Delta_{so}}{2} \mp \frac{\sqrt{\Delta_{cr}^2 + \Delta_{so}^2 - \frac{8}{3}\Delta_{cr}\Delta_{so}}}{2},$$

gdzie $E_{v1,v2,v3}$ oznaczają energie kolejnych pasm walencyjnych w punkcie Γ . Wartości rozszczepień w funkcji heksagonalności są przedstawione na rysunku 3.14. Widać, że wartości Δ_{so} są prawie stałe w różnych fazach, podczas gdy Δ_{cr} wzrasta liniowo wraz z heksagonalnością. Można także zauważyć dobrze znany trend wzrostu Δ_{so} wraz z masą atomową pierwiastków w materiale. Drugi efekt związany ze zmianą symetrii można

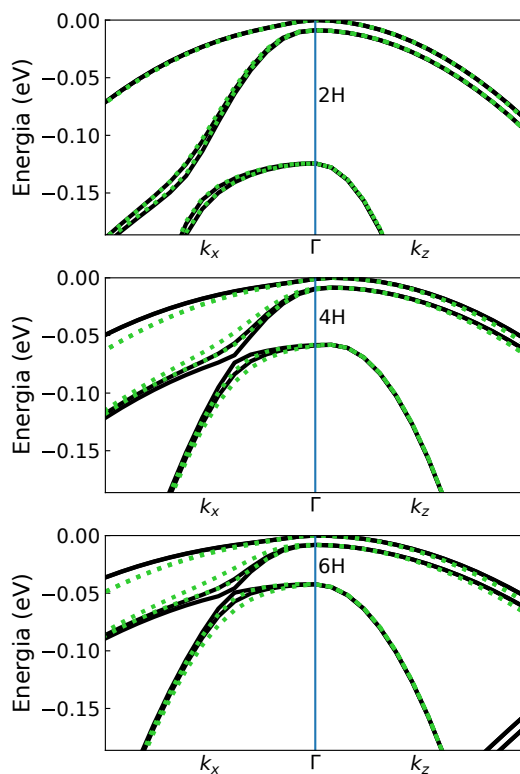
zaobserwować, gdy materiał zmienia się z monoatomowego na związek z dwoma różnymi atomami, ponieważ przypadki te różnią się o symetrię inwersji. Materiały bez symetrii inwersji wykazują zniesienie degeneracji spinowej stanów z niezerowym wektorem \mathbf{k} w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku [0001] ([111] w 3C) ze względu na oddziaływanie spin-orbita. Dla fazy 3C jest to efekt Dresselhausa, podczas gdy dla faz ρ H jest to kombinacja efektów Dresselhausa i Rashby. Ten efekt jest najbardziej wyraźny w pasmach walencyjnych faz ρ H (rysunki 3.15-3.19), gdzie dla związków binarnych obserwuje się zniesienie degeneracji spinu wzdłuż kierunku k_x .

Bliższe przyjrzenie się maksimum pasm walencyjnych w punkcie Γ ujawnia, że dyspersja pasm jest bardzo podobna we wszystkich politypach, co wskazuje, że masy efektywne nie zmieniają się pomiędzy nimi znacząco. Z drugiej strony, ze względu na złożoność dyspersji pasm walencyjnych w okolicach punktu Γ , nie można ich opisać prostym modelem parabolicznym. W tym celu wybraliśmy 6-pasmowy model $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, który jest powszechnie stosowany do dokładnego opisu dyspersji pasm walencyjnych azotków III-V w fazie 2H.^{11,102} Podobieństwa między pasmami walencyjnymi w punkcie Γ dla różnych faz sugerują, że mogą być one opisane wspólnym modelem z jednym zestawem parametrów. 6-pasmowy model $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dla struktury 2H zawiera siedem parametrów, A_1 - A_7 , do opisu dyspersji pasm i dwa wcześniej wspomniane parametry rozszczepień pasm Δ_{so} , Δ_{cr} . Jak pokazano na rysunkach 3.15-3.19, wszystkie politypy heksagonalne są dość dobrze opisane tym samym zestawem parametrów (podanych w tabeli 3.5), jedyną różnicą są wartości Δ_{cr} i Δ_{so} . Jednocześnie parametry z faz heksagonalnych nie przenoszą się dobrze do fazy 3C, co może wynikać z wyższej symetrii fazy 3C i różnic w jej geometrii, tj. wartościach u_i i stosunku stałych sieciowych.

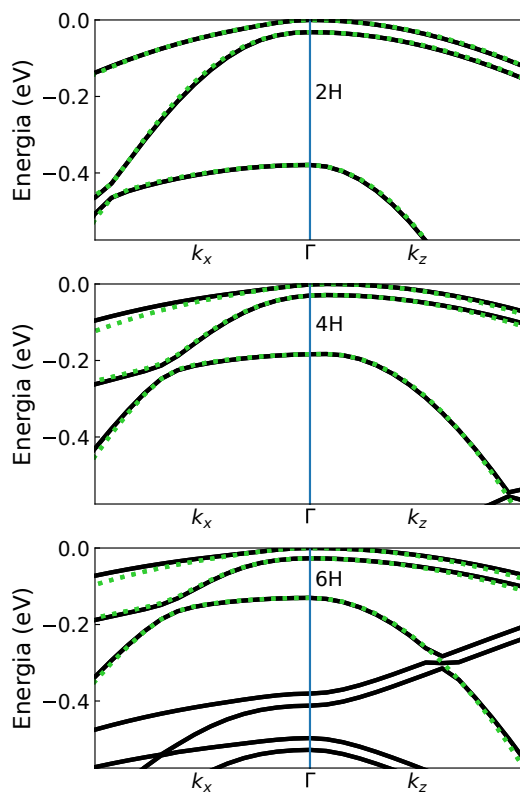
Jak wspomniano wcześniej, pasma przewodnictwa wykazują większe różnice między różnymi materiałami i fazami. Położenie globalnego minimum w strefie Brillouina i charakter przerwy energetycznej (prosta lub skośna) może się zmieniać między politypami. Również kolejność pasm może się zmieniać między materiałami, czego dobrym przykładem jest german. Zwijanie pasm powoduje, że german, który ma przerwę skośną w fazie 3C z minimum pasma przewodnictwa w punkcie L, staje się półprzewodnikiem z prostą przerwą w fazach heksagonalnych, ponieważ punkt L zwija się do punktu Γ .⁹³ Oznacza to, że najniższe pasmo przewodnictwa w punkcie Γ w fazie 3C jest drugim pasmem w fazach ρ H. Korzystając z notacji z teorii grup, pierwsze pasmo ma symetrię Γ_{8c} , a drugie Γ_{7c} , więc kolejność jest odwrócona w porównaniu do półprzewodników z prostą przerwą w fazie 2H, takich jak GaN. Kolejność pasm jest ważna z punktu widzenia reguł wyboru. Wiadomo, że faza 2H germanu nie wykazuje silnej fotoluminescencji, pomimo że jest to półprzewodnik o przerwie prostej. Powodem jest to, że przejście $\Gamma_{9v} - \Gamma_{8c}$ ma małą siłę oscylatora. Z kolei przejście $\Gamma_{9v} - \Gamma_{7c}$ ma dużą siłę oscylacyjną i jest aktywne optycznie, co ma miejsce w azotkach III-V, które mają kolejność pasm Γ_{7c}/Γ_{8c} . Obliczone elementy macierzowe pędu między pasmem walencyjnym a dwoma najniższymi pasmami przewodnictwa w 2H



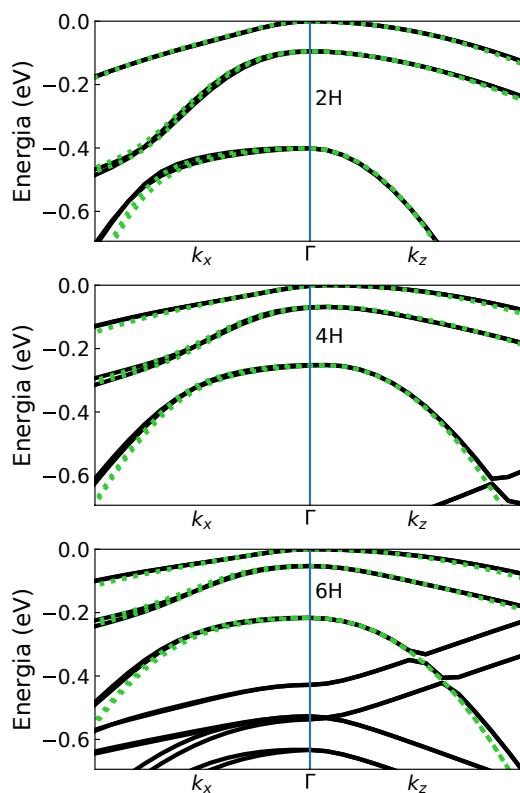
Rysunek 3.15. Porównanie obliczeń DFT (czarne linie) z dopasowanym 6-pasmowym modelem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (zielone kropki) dla C.



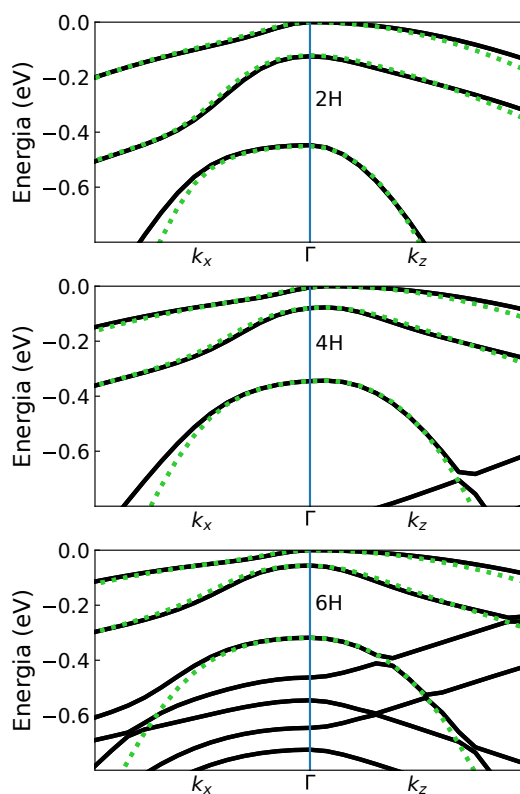
Rysunek 3.16. Porównanie obliczeń DFT (czarne linie) z dopasowanym 6-pasmowym modelem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (zielone kropki) dla CSi.



Rysunek 3.17. Porównanie obliczeń DFT (czarne linie) z dopasowanym 6-pasmowym modelem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (zielone kropki) dla Si.



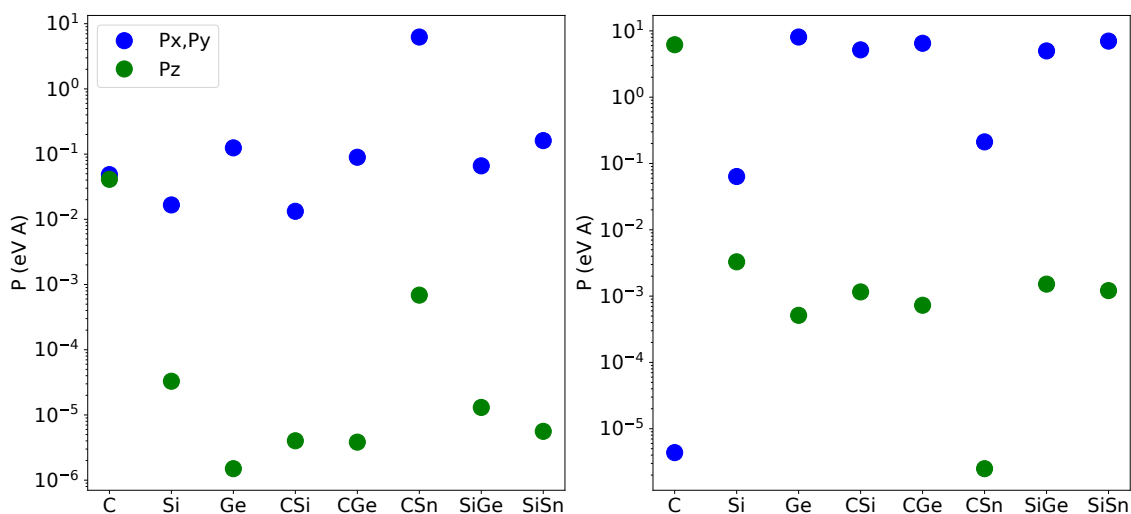
Rysunek 3.18. Porównanie obliczeń DFT (czarne linie) z dopasowanym 6-pasmowym modelem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (zielone kropki) dla SiGe.



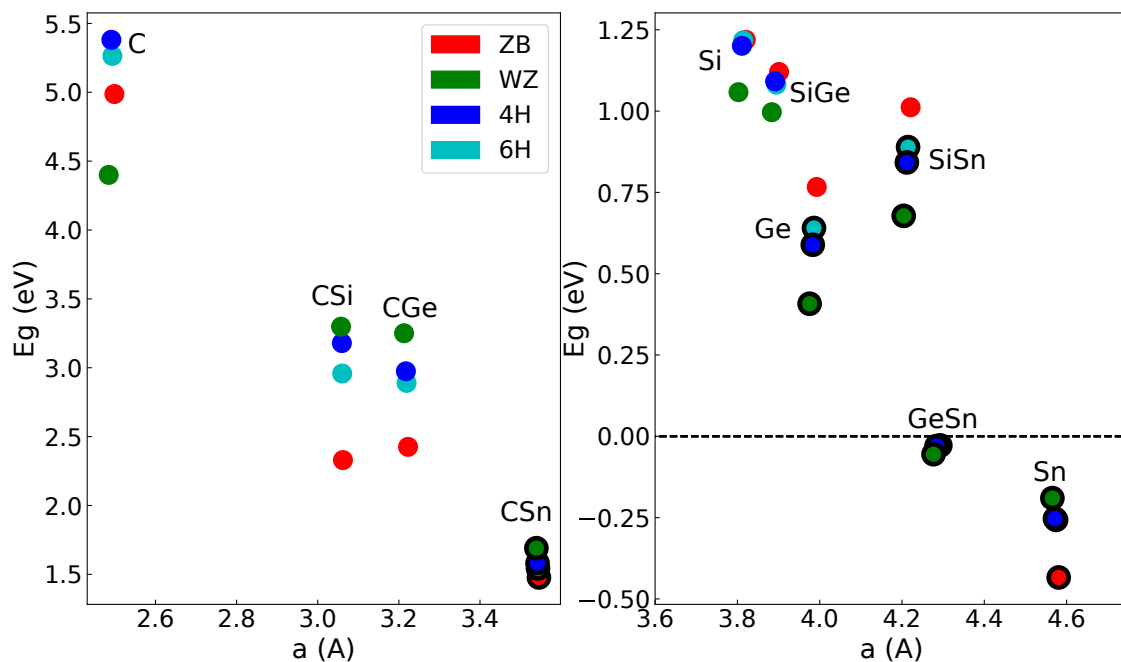
Rysunek 3.19. Porównanie obliczeń DFT (czarne linie) z dopasowanym 6-pasmowym modelem $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (zielone kropki) dla Ge.

w punkcie Γ są przedstawione na rysunku 3.20 i na ich podstawie można stwierdzić, że wśród badanych materiałów CSn ma kolejność pasm Γ_{7c}/Γ_{8c} , podczas gdy Ge, CSi, CGe, SiGe i SiSn mają kolejność Γ_{8c}/Γ_{7c} . W przypadku C i Si kolejność pasm jest dodatkowo skomplikowana przez stany Γ_{9c} .^{110–112}

Na rysunku 3.21 przedstawiono zależność przerwy energetycznej od stałej sieci a oraz charakter przerwy w zależności od heksagonalności. Liniowy spadek przerwy energetycznej wraz ze wzrostem stałej sieciowej jest dobrze widoczny. Wartości i charakter przerwy zmieniają się w zależności od heksagonalności. Dla związków binarnych z węglem i dla Sn przerwy zwiększają się wraz z heksagonalnością, podczas gdy dla pozostałych materiałów maleją. Węgiel jest wyjątkiem, z niemonotonicznym zachowaniem. Jedynymi materiałami z prostymi przerwami energetycznymi są CSn we wszystkich fazach, oraz Ge i SiSn w fazach heksagonalnych. Sn i GeSn są półmetalami dla wszystkich politypów, z przerwą zamkniętą w punkcie Γ . Reszta materiałów ma przerwy skośne, z minimum pasma przewodnictwa w punkcie M, K lub L (X lub L dla 3C). Ze względu na wcześniej wspomniane związanie się punktu L w przejściu z 3C do pH , materiały z minimum pasm przewodnictwa w punkcie L w 3C (Ge, SiSn) mają proste przerwy w fazach pH .



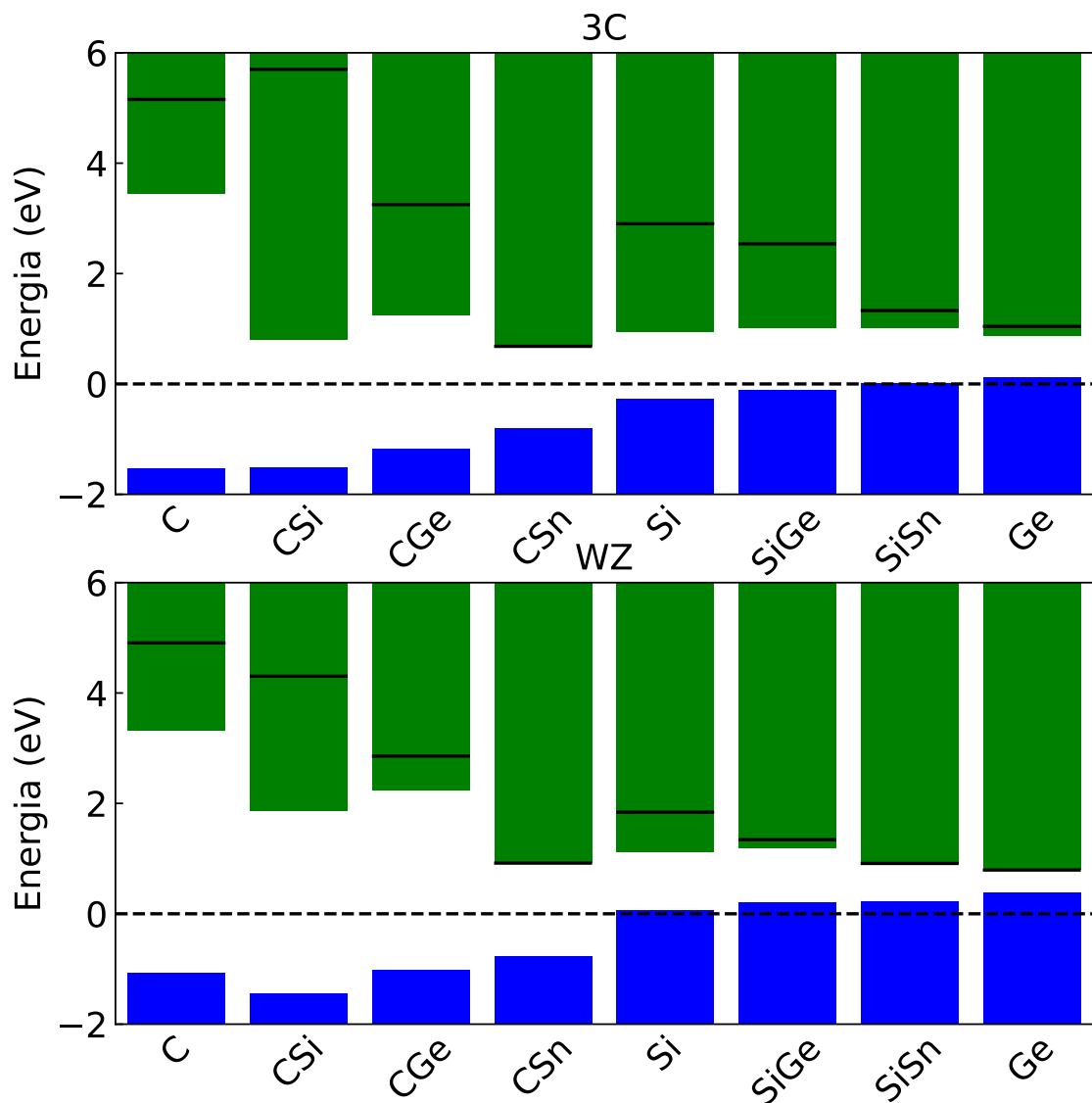
Rysunek 3.20. Elementy macierzowe pędu dla przejścia pomiędzy pierwszym pasmem walencyjnym oraz pierwszym (lewy panel) i drugim (prawy panel) pasmem przewodnictwa w punkcie Γ . Widać, że dla niższego energetycznie przejścia tylko CSn ma duży element pędu.



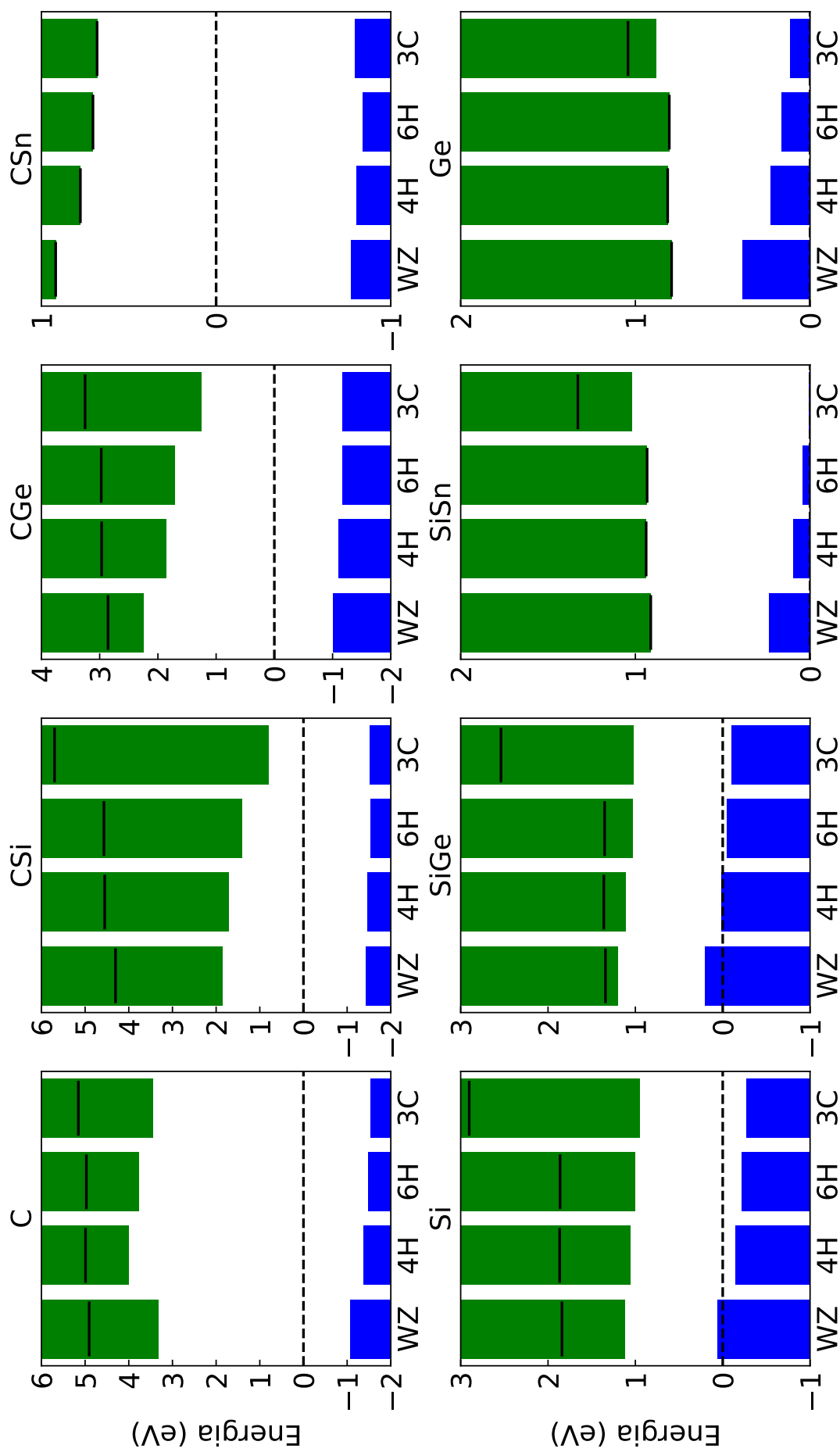
Rysunek 3.21. Zależność fundamentalnej przerwy wzbronionej od stałej sieci dla wszystkich badanych materiałów. Lewy panel zawiera materiały z węglem, natomiast prawy resztę materiałów. Punkty z czarnym obwodem oznaczają, że przerwa fundamentalna jest prosta.

Tabela 3.5. Parametry A_i 6-pasmowego modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (A_7 w eVÅ).

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
C	-5.274	-1.072	3.932	-1.316	-0.977	-0.513	0.000
Si	-8.142	-1.029	6.676	-2.738	-2.243	-2.509	0.000
Ge	-19.529	-1.390	17.253	-8.391	-7.897	-10.732	0.000
CSi	-4.579	-0.584	3.914	-1.229	-1.289	-1.372	0.159
CGe	-6.005	-0.793	5.208	-1.703	-1.725	-2.015	0.148
CSn	-8.799	-0.847	7.898	-2.909	-3.028	-4.133	0.296
SiGe	-11.446	-1.238	9.705	-4.102	-3.657	-4.795	0.077
SiSn	-14.589	-1.526	12.578	-5.236	-5.041	-6.804	0.154



Rysunek 3.22. Względne położenia krawędzi pasm walencyjnych i przewodnictwa. Przedstawione są trendy chemiczne związane ze wzrostem masy atomowej. Przerwy proste są oznaczone czarnymi liniami, a energie punktów rozgałęzienia (ustawione na 0) przerywanymi liniami.



Rysunek 3.23. Względne położenia krawędzi pasm walencyjnych i przewodnictwa. Przedstawione są trendy związane ze zmianą politypu. Przerwy proste są oznaczone czarnymi liniami, a energie punktów rozgałęzienia (ustawione na 0) przerywanymi liniami.

3.2.4. Względne położenie pasm

Aby przewidzieć względne położenia pasm walencyjnych i przewodnictwa w różnych materiałach, użyliśmy podejścia opartego na energii punktu rozgałęzienia (szczegóły w sekcji metody). Trend dla różnych składów chemicznych jest przedstawiony na rysunku 3.22. Można zauważyć, że w ogólności pasmo walencyjne przesuwa się w górę, a pasmo przewodnictwa w dół wraz ze wzrostem średniej masy atomowej związku, przy czym bardziej zauważalne zmiany występują w pasmie przewodnictwa. Z drugiej strony, z kilkoma wyjątkami, oba pasma przesuwiają się energetycznie w dół przy zmniejszającej się heksagonalności (rysunek 3.23). W materiałach z węglem największe zmiany można zaobserwować w położeniu pasma przewodnictwa, podczas gdy dla pozostałych materiałów zmiany dotyczą głównie pasma walencyjnego. Dla większości materiałów ułożenie pasm między różnymi politypami tego samego materiału jest typu II. Wyjątkami są węgiel, którego pasmo przewodnictwa 2H leży poniżej innych faz heksagonalnych, oraz CSn, którego pasmo walencyjne 3C znajduje się powyżej 4H i 6H. Inne wyjątki to SiSn i Ge, dla których pasma przewodnictwa przesuwiają się ku wyższym energiom przy zmniejszającej się heksagonalności. Wyznaczone energie punktów rozgałęzienia względem maksimum pasma walencyjnego podano w tabeli 3.4. Przewidziane względne położenia krawędzi pasm są w dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi w poprzednich pracach.^{104, 113}

3.2.5. Dyskusja wyników

Rozważając potencjalne zastosowania badanych materiałów IV-IV w optoelektronice, kluczowe jest rozpatrzenie stałych sieci i przerw energetycznych, które przedstawia rysunek 3.21. Zaczynając od najmniejszej stałej sieciowej, mamy węgiel z bardzo szeroką przerwą energetyczną wynoszącą od 4.4 do 5.4 eV. We wszystkich politypach badanych w tej pracy jest to materiał o przerwie skośnej, co ogranicza jego możliwości emisji światła. Niemniej jednak materiał ten może być używany jako detektor w zakresie ultrafioletu.¹¹⁴ Bardziej powszechne zastosowania związane są z jego świetnymi właściwościami mechanicznymi i przezroczystością w szerokim zakresie spektralnym.

Następnie mamy CSi i CGe w zakresie widzialnym 2.3-3.3 eV. Przerwy energetyczne w zakresie widzialnym i dobre właściwości mechaniczne (ich współczynniki sprężystości objętościowej wynoszą odpowiednio 230 GPa i 200 GPa, patrz tabela 3.1) czynią je interesującymi materiałami do zastosowań. Podobnie jak węgiel, mają one skośne przerwy energetyczne, co ogranicza ich wydajność w emitowaniu światła. Oba materiały wydają się mieć porównywalne właściwości (stała sieci, moduł sprężystości objętościowej, przerwa energetyczna, silny politypizm), co można wyjaśnić podobnymi promieniami atomów Si i Ge. Z drugiej strony, realizacja technologiczna CGe jest znacznie bardziej wymagająca niż CSi.

CSn jest interesującym przypadkiem, ponieważ jest to jedyny materiał zawierający wę-

giel o prostej przerwie energetycznej we wszystkich czterech politypach. Jej wartość 1.5-1.7 eV leży na granicy między światłem widzialnym a podczerwonym. Ponadto obliczone elementy macierzowe pędu dla przejścia fundamentalnego okazały się porównywalne do przejść w azotkach grupy III (patrz rysunek 3.20). Prosta przerwa energetyczna z dużą siłą oscylatora jest unikalną właściwością w tej grupie materiałów, ponieważ inne materiały o prostych przerwach (Ge i SiSn) mają małe elementy macierzowe pędu w porównaniu do typowych półprzewodników o prostych przerwach, takich jak GaAs. Jest to zatem interesujący materiał pod względem zastosowań, chociaż jest również przewidywany jako najbardziej niestabilny spośród wszystkich badanych materiałów, z energią formowania na atom wynoszącą 0.784 eV, co może stanowić wyzwanie w wytworzeniu takiego materiału. Niemniej jednak dalsze postępy w technikach wzrostu nanostruktur mogą pokonać takie ograniczenia.

Biorąc pod uwagę wielkie znaczenie przemysłowe krzemu, ważne jest, aby poznać właściwości jego politypów. W optoelektronice szeroko stosowany jest jako materiał aktywny w ogniwach słonecznych pomimo jego skośnej przerwy energetycznej. W porównaniu z fazą kubiczną, faza 2H ma mniejszą przerwę energetyczną wynoszącą 1.058 eV. Zwijanie punktu L powoduje, że także przerwa prosta jest znacznie niższa w *pH* niż w 3C. Fakt, że minimum pasma przewodnictwa w fazie 3C jest obok punktu X sprawia, że ten materiał ma skośną przerwę energetyczną również w fazach heksagonalnych.

Spośród badanych materiałów, najbardziej obiecujące pod względem zastosowań są Ge i SiGe z przerwami energetycznymi w podczerwieni. Ze względu na prostą przerwę w Ge, materiał ten jest obiecujący materiałem dla emiterów światła. Jednak eksperymenty pokazały, że konieczne jest włączenie do struktury krzemu, ponieważ czysty Ge w fazie 2H, pomimo swojej prostej przerwy, wykazuje bardzo słabą fotoluminescencję. Przyczyna tego leży w regułach wyboru, o których już mówiono w rozdziale poświęconym strukturom pasmowym. Pokazano, że nawet niewielkie ilości krzemu łamią reguły wyboru i znacznie poprawiają jego możliwości emitowania światła. Fotoluminescencja nanodrutów wykonanych z stopu SiGe okazała się porównywalna pod względem intensywności do półprzewodników III-V o prostych przerwach.⁹² Ponieważ Ge i Si mają podobne stałe sieciowe, jest to atrakcyjny system materiałowy, ponieważ można osiągnąć szeroki zakres składów dla stopów, co zwiększa możliwości regulacji przerwy energetycznej. Inną zaletą jest to, że jest to system dopasowany sieciowo do substratów krzemowych.

System SiSn ma dość podobne właściwości do Ge. Podobnie jak Ge w fazach heksagonalnych, SiSn ma prostą przerwę z najniższym przejściem zakazanym przez reguły wyboru oraz skośną przerwę w fazie kubicznej. Można więc oczekiwać, że ten system w postaci związku mieszanego może być aktywny optycznie, podobnie jak Ge w fazie 2H. Tak jak w przypadku GeSn, stop Si z Sn w strukturze kubicznej może być półprzewodnikiem o prostej przerwie, co zostało pokazane w strukturach niskowymiarowych.¹¹⁵ Teoretycznie

ma on duży zakres regulacji przerwy energetycznej, wymaga to natomiast pokonania dość wąskich granic mieszalności tych materiałów.

GeSn to inny obiecujący materiał, który można wykorzystać w formie związku mieszanego. W przeprowadzonych obliczeniach, gdzie jest traktowany jako idealny kryształ, ma praktycznie zerową prostą przerwę energetyczną. Można więc oczekiwać, że w przechodząc stopniowo od czystego Ge do GeSn związek ten w fazach heksagonalnych ma prostą przerwę w zakresie podczerwieni. W przypadku jego fazy kubicznej, Ge jest półprzewodnikiem o przerwie skośnej, więc aby uczynić ten materiał aktywnym optycznie w fotoluminescencji, wymagana jest domieszka Sn powyżej 10%.⁹⁷⁻⁹⁹ Granica rozpuszczalności wynosi zwykle około 1%, ale w nanodrutach udało się przekroczyć ten limit.^{100,101} Stop GeSn jest zatem doskonałym kandydatem na emitery światła w podczerwieni.

3.3. WNIOSKI

W tym rozdziale przedstawiono kompleksowe badanie półprzewodników grupy IV, w tym ich binarnych związków w czterech politypach 3C, 6H, 4H i 2H. Rozpoczynając od analizy ich geometrii, wskazaliśmy najbardziej wyraźne różnice strukturalne, tj. ułożenie kolejnych dwuwarstw, oraz podobieństwa, tj. podobne stałe sieciowe w płaszczyźnie i współczynniki sprężystości objętościowej oraz podobne konfiguracje atomów najbliższych sąsiadów. Aby uzyskać wgląd w korelację geometrii i stabilności, użyliśmy modelu ANNNI, który był wcześniej stosowany do wyjaśniania właściwości materiałów heksagonalnych i kubicznych. Zidentyfikowano materiały o największym stopniu politypizmu. Przeprowadzono także wyczerpującą analizę właściwości elektronowych. Dominujące różnice w strukturach pasmowych wynikają ze związania pasm i redukcji symetrii. Ponieważ struktura sześciu najwyższych pasm walencyjnych jest podobna dla politypów heksagonalnych, zaproponowano wspólny 6-pasmowy model $k \cdot p$ do ich opisu. Zbadano zachowanie przerw energetycznych w funkcji heksagonalności, a dla niektórych materiałów zaobserwowano zmianę rodzaju przerwy energetycznej (prosta vs. skośna). Otrzymano względne położenia krawędzi pasm między różnymi materiałami poprzez energię punktu rozgałęzienia. Wreszcie, na podstawie otrzymanych wyników omówiono wszystkie materiały pod względem ich potencjalnych zastosowań w optoelektronice. W szczególności stwierdzono, że materiały CSn, Ge, SiSn i GeSn są najbardziej obiecujące jako emitery światła ze względu na ich prostą przerwę energetyczną.

3.4. SZCZEGÓŁY OBLICZEŃ

Obliczenia w tej pracy przeprowadzono przy użyciu teorii funkcjonału gęstości w reprezentacji fal płaskich, zaimplementowanej w kodzie VASP.⁶³⁻⁶⁶ Optymalizacja geometrii została wykonana z użyciem funkcjonału LDA,^{116,117} ponieważ daje on najmniejsze

odchylenie od eksperymentu w stałych sieciowych dla tej grupy materiałów w fazie 3C.⁶² Współczynnik sprężystości objętościowej został wyznaczony przez dopasowanie krzywej energii od objętości poprzez równania stanu Bircha-Murnaghana. Do obliczeń struktury pasmowych użyto funkcjonału MBJ,⁶⁷ który o wiele lepiej opisuje przerwy energetycznych w porównaniu z LDA, z dokładnością porównywalną do bardziej zaawansowanych metod, takimi jak funkcje hybrydowe lub GW, przy koszcie obliczeniowym na poziomie meta-GGA.^{68,69} Wszystkie obliczenia przeprowadzono przy użyciu energii odcięcia wynoszącej 600 eV i próbkowaniu strefy Brillouina poprzez siatkę punktów centrowaną w punkcie Γ o wymiarach $20 \times 20 \times Y$, gdzie Y wynosi 20, 12, 9, 6, 4 dla faz 3C, 2H, 3C w reprezentacji superkomórki heksagonalnej, 4H, 6H. Warunek tolerancji dla energii w obliczeniach samouzgodnionych został ustalony na poziomie 10^{-8} eV, a siły w układzie w stanie równowagi były poniżej 10^{-4} eV/Å. Procedura dopasowania 6-pasmowego modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ do struktur pasm DFT jest opisana w innej pracy.¹¹⁸ Obliczenia energii punktu rozgałęzienia zostały przeprowadzone poprzez uśrednienie p najniższych pasm przewodnictwa i $2p$ najwyższych pasm walencyjnych politypu pH w całej strefie Brillouina.¹¹⁹ Ta metodologia została zaproponowana jako alternatywa dla oryginalnej metody funkcji Greena¹²⁰ i odniosła sukces w przewidywaniu energii punktów rozgałęzienia w półprzewodnikach.¹¹⁹

4. STRUKTURA ELEKTRONOWA AZOTKU GALU ROZRZEDZONYM PIERWIASTKAMI GRUPY III I V

Technologia produkcji urządzeń opartych na azotku galu jest już bardzo dojrzała, jednakże inżynieria struktury elektronowej w tej technologii jest nadal ograniczona do zastępowania galu innymi pierwiastkami grupy III, podczas gdy użycie pierwiastków grupy V może stworzyć nowe możliwości w inżynierii przerwy wzbronionej. W tym rozdziale przedstawiono kompleksowe badania teoretyczne azotku galu rozrzedzonym arsenem (GaNAs) oraz porównano je z wynikami pomiarów spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania nadfioletowego (UPS) i rentgenowskiego (XPS) oraz absorpcji, które były przeprowadzone przez katedrę do której przynależy autor. Badania jednoznacznie pokazały, że włączenie arsenu do GaN modyfikuje pasmo walencyjne, podczas gdy pasmo przewodnictwa pozostaje nienaruszone aż do około 8% zawartości arsenu. Zmiany związane z arsenem w pasmie walencyjnym są wyraźnie widoczne w fotoemisji elektronów, a zawężenie przerwy energetycznej związane z arsenem jest wykrywane w absorpcji. Te obserwacje eksperymentalne dobrze zgadzają się z obliczeniami struktury pasmowej dla GaNAs, dlatego to samo podejście teoretyczne zostało użyte do obliczenia struktury pasmowej dla GaN rozcieńczonego pozostałymi pierwiastkami grupy V, tj. GaNP, GaNSb i GaN_{0.95}Bi_{0.05}. W tym przypadku również wyraźnie widać, że dodanie P, Sb lub Bi do GaN modyfikuje pasmo walencyjne, podczas gdy pasmo przewodnictwa pozostaje nienaruszone, gdy stężenie grupy V nie przekracza 5%.

4.1. MOTYWACJA

Intensywne badania nad azotkami grupy III przeprowadzone w ciągu ostatnich trzech dekad doprowadziły do przełomu w technologii oświetleniowej^{121–123} oraz znacznego postępu w dziedzinie tranzystorów o wysokiej mocy.¹²⁴ W rezultacie technologia III-N jest bardzo dojrzała, jednakże inżynieria przerwy wzbronionej w tej technologii osiągnana jest głównie poprzez mieszanie pierwiastków grupy III, podczas gdy ogólnie w półprzewodnikach III-V możliwe jest mieszanie obu grup, czyli grupy III i V.³⁸ Dla półprzewodników III-V o strukturze blendy cynkowej takie mieszanie jest typowe, a różne stopy trójskładnikowe (GaInAs, GaAsP, GaInSb, InAsSb) i czteroskładnikowe (GaInPAs i GaInAsSb) są szeroko stosowane w diodach elektroluminescencyjnych, diodach laserowych, ogniwach słonecznych i innych urządzeniach półprzewodnikowych.^{125–127} Z drugiej strony mieszanie azotków grupy III,

które krystalizują w strukturze wurcytowej (WZ), z półprzewodnikami III-V o strukturze blendy cynkowej (ZB) stanowi znaczne wyzwanie technologiczne. Wynika to z dużego niedopasowania sieci krystalicznej między tymi związkami oraz dużych różnic w optymalnej temperaturze wzrostu.¹²⁸ Dlatego też bardzo trudno jest uzyskać stop GaN z GaAs lub GaN z GaSb w pełnym zakresie składów w fazie krystalicznej.^{129–131} Natomiast stosunkowo łatwo uzyskać stopy III-V o strukturze blendy cynkowej rozrzedzone azotem.^{132,133} Azotki grupy III rozrzedzone pierwiastkami grupy V (P, As, Sb lub Bi) są trudniejsze do zsyntetyzowania, ale można je również uzyskać za pomocą epitaksji z wiązki molekularnej (MBE)^{129–131} lub epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (MOVPE).^{134–138} Niedawno pokazano, że metoda MOVPE może być stosowana do uzyskiwania materiału krystalicznego GaNAs z zawartością arsenu do około 7%,¹³⁹ co jest znacznie powyżej reżimu rozrzedzonego (zwykle zakłada się, że reżim rozrzedzony sięga do 1-2%). Dla dalszego rozwoju technologii azotków grupy III naturalne jest uwzględnienie pozostałych pierwiastków grupy V zarówno w reżimie rozrzedzonym, jak i powyżej tego reżimu, nawet jeśli jest to nadal trudne z punktu widzenia technologicznego.

Dotychczasowe zainteresowanie tym typem stopów półprzewodnikowych wynika z ich nietypowych właściwości elektronowych, które nie są obecne w zwykłych stopach półprzewodnikowych III-V (GaInAs, GaPAs lub InAsSb). Dlatego ta rodzina stopów tworzy odrębną grupę materiałową nazywaną stopami o wysokim stopniu niedopasowania (HMA). Niedopasowanie odnosi się tutaj do różnicy w wielkościach oraz elektroujemnościach atomów mieszanego pierwiastka grupy V oraz azotu (tj. azot ma znacznie mniejszy promień jonowy i znacznie większą elektroujemność niż pozostałe atomy grupy V). Strukturę pasmową dla tego typu stopów w reżimie rozrzedzonym można opisać za pomocą modelu nieprzecinających się pasm (BAC),^{140,141} który początkowo został wprowadzony dla rozrzedzonego azotem Ga(In)NAs,¹⁴⁰ a następnie został rozszerzony na inne półprzewodniki III-V rozrzedzone azotem,^{142–145} jak również na półprzewodniki III-V rozrzedzone pierwiastkami grupy V.^{128,146} Strukturę pasmową dla stopów HMA została również obliczona z zasad pierwszych,^{147–152} ale dotychczas nie ma prac dotyczących systematycznych obliczeń struktury elektronowej dla GaN z grupą V w reżimie rozrzedzonym i powyżej tego limitu.

Badania eksperymentalne struktury pasmowej GaN rozrzedzonymi atomami grupy V najczęściej ograniczają się do określenia przerwy energetycznej za pomocą spektroskopii absorpcyjnej,^{129,130,153} podczas gdy korzystne byłoby zbadanie zmian w pasmie walencyjnym za pomocą spektroskopii fotoelektronów (PES), ponieważ to właśnie tutaj oczekuje się głównych zmian w strukturze pasmowej zgodnie z modelem BAC.^{128,146} W tym przypadku szczególnie interesujące będzie pobudzenie promieniowaniem ultrafioletowym (tj. ultrafioletowa spektroskopia fotoelektronów (UPS)), ponieważ pozwala to na dokładniejsze badanie gęstości stanów pasma walencyjnego niż standardowa PES z promieniowaniem rentgenowskim (tj. rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)). Jednakże do tej pory ta metoda nie była wykorzystywana do badania GaN rozrzedzonymi pierwiastkami

grupy V. Oznacza to, że zmiany w pasmie walencyjnym spowodowane przez te pierwiastki nie zostały jeszcze odpowiednio zbadane i eksperymentalnie potwierdzone.

Ten rozdział prezentuje kompleksowe i systematyczne badanie struktury pasmowej elektronów dla GaNAs z zawartością arsenu do 8%, za pomocą metod obliczeniowych opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT), które zostały następnie porównane z wynikami uzyskanymi za pomocą metod eksperymentalnych, tj. UPS i spektroskopii absorpcyjnej. Porównanie wyników DFT z wynikami eksperymentalnymi pozwala nam omówić reżim stosowalności modelu BAC, jego założenia, a także pozwala na przeprowadzenie wiarygodnej analizy struktury pasmowej dla GaN rozrzedzonym i nadmiernie rozrzedzonym pierwiastkami grupy V. Uzyskane wyniki wyraźnie pokazują, że te materiały, tj. GaN rozrzedzony i nadmiernie rozrzedzony pierwiastkami grupy V, stanowią charakterystyczną grupę materiałów, która pod względem struktury pasmowej elektronów znacząco różni się od stopów III-N, tj. AlGaN, AlInN i GaInN.

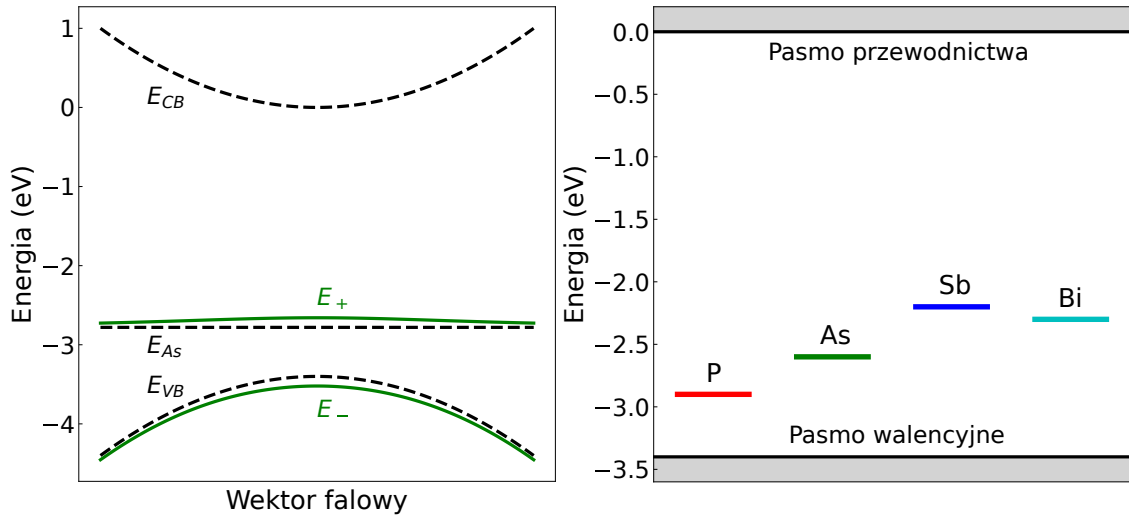
4.2. WYNIKI

4.2.1. Model BAC

Zgodnie z modelem BAC wprowadzenie niewielkiej ilości arsenu (lub innego pierwiastka grupy V) do materiału gospodarza GaN może być opisane poprzez wprowadzenie poziomego rezonansowego związanego z tym pierwiastkiem w pobliżu pasma walencyjnego (VB) materiału gospodarza, jak pokazano na rysunku 4.1. Położenie poziomego rezonansowego często można określić eksperymentalnie dla bardzo rozrzedzonego stopu, poprzez obserwację fotoluminescencji między pasmem przewodnictwa a poziomem rezonansowym.¹²⁸ Rysunek 4.1 pokazuje położenia poziomów rezonansowych P, As, Sb i Bi w GaN wyznaczonych w poprzednich badaniach.¹²⁸ Struktura pasmowa wyznaczona w ramach modelu BAC dla GaN rozrzedzonym arsenem jest przedstawiona na rysunku 4.1. Oddziaływanie między stanami związanymi z arsenem a stanami VB modeluje się przy użyciu teorii zaburzeń opisanej przez następujący hamiltonian:

$$\hat{H}_{BAC} = \begin{pmatrix} E_{VB}(k) & C_{AsVB}\sqrt{x} \\ C_{AsVB}\sqrt{x} & E_{As} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

gdzie E_{As} oznacza energię stanów związanych z arsenem względem pasma walencyjnego VB, $E_{VB}(k)$ jest dyspersją energetyczną pasma walencyjnego gospodarza GaN, C_{AsVB} jest stałą opisującą oddziaływanie między stanami związanymi z arsenem a stanami pasma walencyjnego VB, a x jest ułamkiem molowym atomów arsenu. Zgodnie z wcześniejszymi badaniami,¹⁴⁶ poziom energetyczny As znajduje się 0.62 eV powyżej pasma walencyjnego w GaN, natomiast parametr sprzężenia jest przyjęty jako $C_{AsVB} = 0.75$ eV.



Rysunek 4.1. Schemat struktury pasmowej w modelu BAC (lewy panel) oraz poziomy rezonansowe atomów grupy V w GaN (prawy panel).¹²⁸

Ze względu na oddziaływanie między stanami związanymi z arsenem o płaskiej dyspersji a stanami VB tworzą się stany E_+ i E_- w pasmie walencyjnym. Ich dyspersje są określone przez równanie:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[E_{As} + E_{VB}(k) \pm \sqrt{(E_{As} - E_{VB}(k))^2 + 4C_{AsVS}^2 x} \right]. \quad (4.2)$$

Dla $k = 0$ funkcja falowa dla dziury jest dana wzorem:

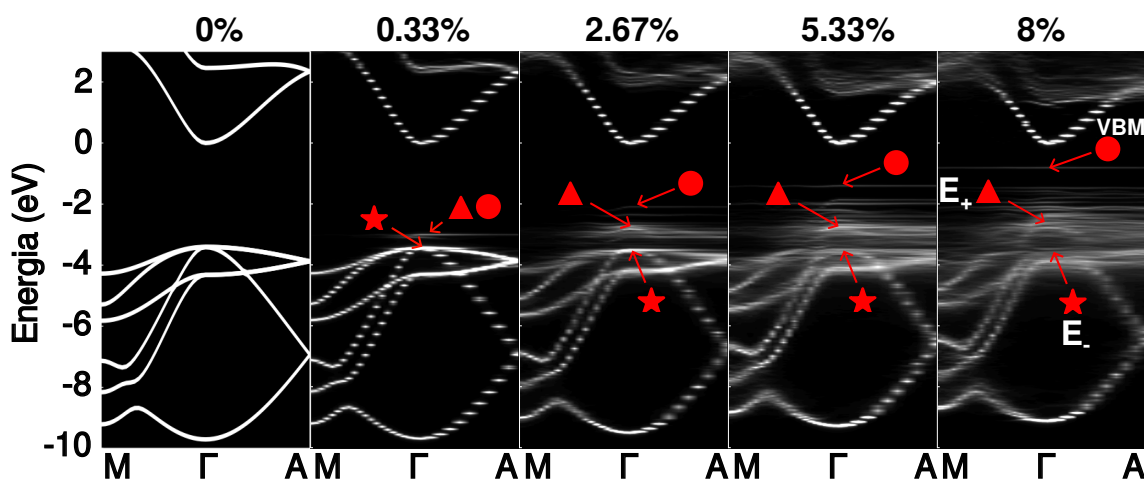
$$\Psi = c_+ |As\rangle + c_- |k\rangle, \quad (4.3)$$

gdzie c_+ i c_- są stałymi, które opisują mieszanie stanów E_+ i E_- . W tym przypadku charakter pasma E_+ jest bezdyspersyjny (podobnym do pasm charakterystycznych dla defektów) i jest ono położone blisko energii E_{As} , podczas gdy E_- jest podobny do pasma walencyjnego, czyli podobny do VB w materiale gospodarza GaN. Zgodnie z modelem BAC efekt As na pasmo przewodnictwa w GaNAs jest pomijany, co można zobaczyć na rysunku 4.1.

Należy zauważyć, że hamiltonian w równaniu 4.1 został uproszczony, gdyż pełny hamiltonian powinien składać się z trzech pasm walencyjnych typowych dla GaN w strukturze wurcytowej oraz trzech stanów związanych z arsenem związanych z symetrią p_x , p_y i p_z . Jednakże dla celów tej pracy użycie uproszczonego hamiltonianu BAC jest wystarczające, zwłaszcza że parametry dla pełnego modelu BAC w pasmie walencyjnym nie są dobrze określone. Porównanie przewidywań modelu BAC z obliczeniami DFT i eksperymentem jest przedstawione w następnych rozdziałach.

4.2.2. Obliczenia DFT

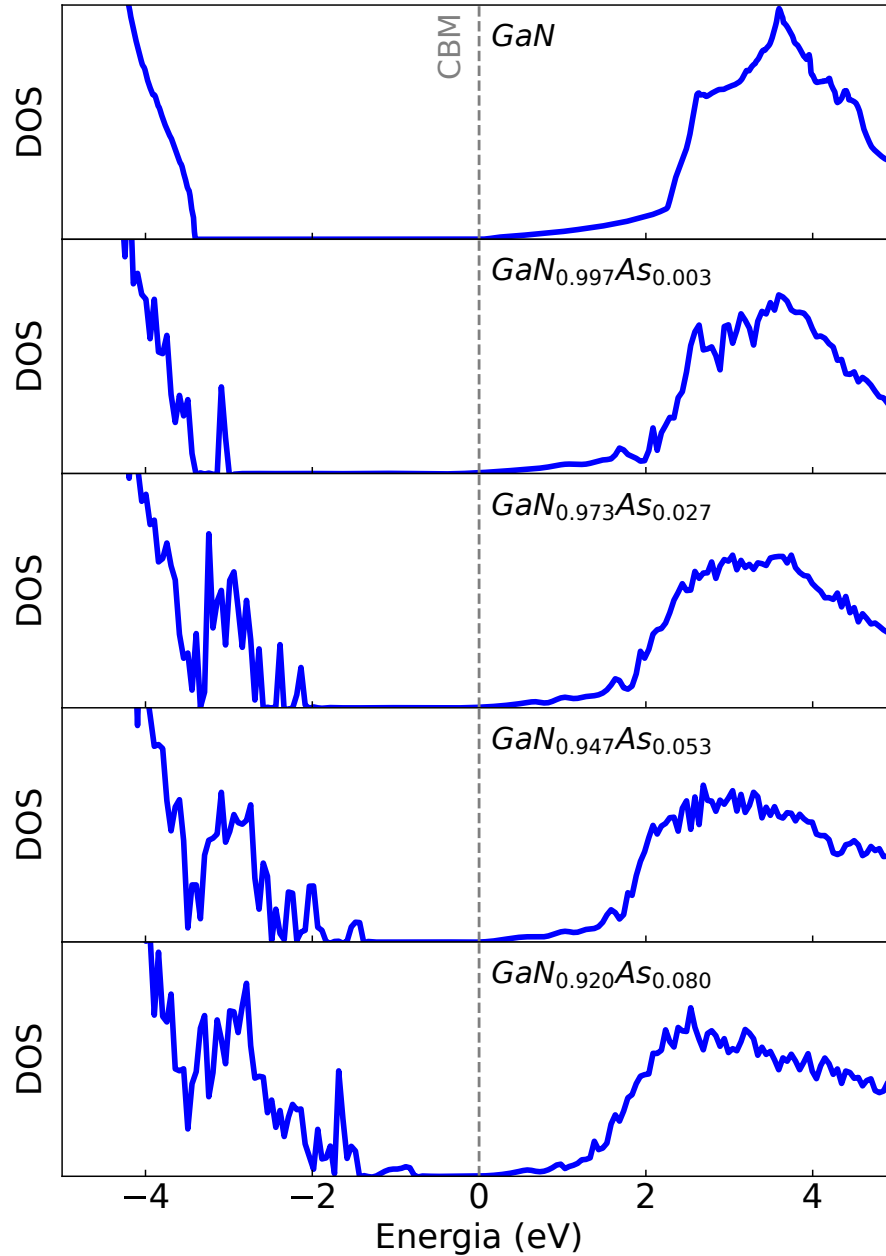
W celu uzyskania bardziej realistycznego obrazu struktury pasmowej elektronów dla azotku galu rozrzedzonym arsenem (GaNAs) w szerokim zakresie składów, użyto zaawansowanego podejścia DFT. Związek mieszany został zamodelowany w podejściu superkomórkowym w połączeniu z metodą specjalnych struktur quasilosowych. Oznacza to, że wybrano dużą komórkę elementarną (powielenie komórki elementarnej GaN $5 \times 5 \times 3$) w której w losowy sposób (jednocześnie minimalizując korelację pomiędzy położeniami atomów) podmieniano atomy azotu przez atomy arsenu. W ten sposób otrzymano struktury pasmowe złożone z dużej ilości pasm w bardzo małej strefie Brillouina. Aby móc je porównać ze strukturą pasmową GaN, zastosowano metodę odwijania pasm, która polega na rzutowaniu pasm z małej strefy Brillouina na większą, czyli taką, która odpowiada komórce elementarnej GaN. Procedura ta zwraca odwiniętą strukturę pasmową, w której pasma rozmywają się na skali energii. Dokładny opis metodologii zamieszczony jest w rozdziale szczegółów obliczeń, natomiast w tym rozdziale przedstawiono uzyskane wyniki.



Rysunek 4.2. Odwinięte struktury pasmowe GaN rozrzedzone arsenem. Zaznaczono poziomy E_- i E_+ wynikające z modelu BAC oraz najwyższe pasmo obsadzone VBM. Czerwone punkty odpowiadają punktom na wykresie 4.4.

Rysunek 4.2 przedstawia odwiniętą strukturę pasmową dla azotku galu rozrzedzonym arsenem dla koncentracji od 0% do 8%. Dla niskich stężeń arsenu, struktura pasmowa GaNAs jest bardzo podobna do struktury pasmowej materiału gospodarza GaN z tą różnicą, że powyżej pasma walencyjnego pojawiają się dodatkowe pasma. Dyspersja tych pasm jest znikoma i są one bardzo podobne do pasma E_+ w modelu BAC, które też jest bezdyspersyjne. Z kolei pasmo E_- w modelu BAC ma dyspersję podobną do dyspersji pasma walencyjnego w GaN i takie pasmo można również zauważyć w obliczeniach DFT struktury pasmowej GaNAs. Te pasma są symbolicznie oznaczone na rysunku 4.2 jako E_+ i E_- . Wraz ze wzrostem zawartości arsenu, oba te pasma zaczynają rozmywać się energetycznie, w szczególności pasmo E_+ , które jednocześnie przesuwa się w kierunku pasma przewodnictwa. Przy wysokich koncentracjach można zauważyć pojawianie się

parabolicznej dyspersji w miejscu pasma E_+ , dla małych wektorów falowych w okolicy punktu Γ . Można też zauważyć, że najwyższe obsadzone stany dla wysokich koncentracji są o wiele wyżej energetycznie, niż początkowe położenie E_+ dla małych koncentracji.



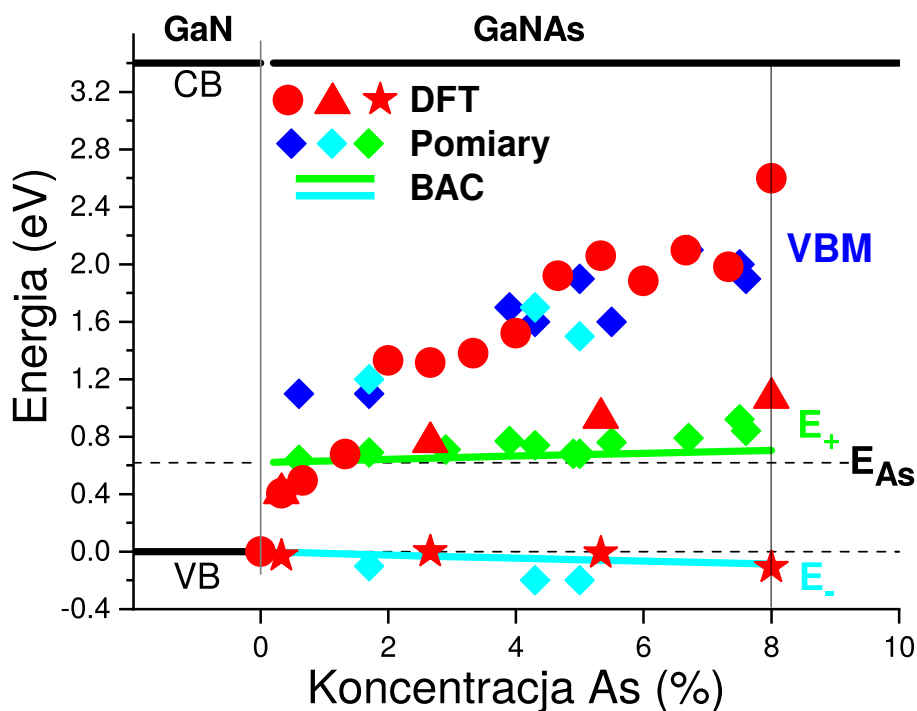
Rysunek 4.3. Gęstości stanów dla czystego GaN (a) oraz GaNAs z różnymi zawartościami arsenu.

Dla łatwiejszego porównywania struktur, na rysunku 4.2 zero energii jest ustawione na minimum pasma przewodnictwa. Analiza dyspersji pierwszego pasma przewodnictwa wskazuje, że wpływ arsenu na to pasmo jest znikomy. Uzasadnia to, że zmiany związane z arsenem w pasmie przewodnictwa można zaniedbać w modelu BAC. Z drugiej strony wyraźnie widać, że arsen ma duży wpływ na kolejne pasmo przewodnictwa. W miarę

wzrostu zawartości arsenu pasmo to ulega rozmyciu, a odległość między tym pasmem a pierwszym pasmem przewodnictwa maleje.

W celu porównania obliczeń DFT z wynikami eksperymentalnymi, na rysunku 4.3 przedstawiono gęstość stanów dla czystego GaN oraz GaNAs z różną zawartością arsenu. Jak widać na tym rysunku, gęstość stanów (DOS) dla pasma przewodnictwa nie zmienia znacząco w okolicy przerwy wzbronionej, podczas gdy DOS dla pasma walencyjnego ulega całkowitej zmianie po włączeniu arsenu do materiału gospodarza GaN, tj. pojawiają się dodatkowe stany powyżej krawędzi pasma walencyjnego GaN. Dla najmniejszej koncentracji 0.3%, widać pojawienie się pojedynczego pików, który jest związany ze stanem E_+ . Dla wyższych koncentracji pojawia się struktura złożona z większej ilości blisko położonych pików, których wysokość zmniejsza się w głąb przerwy energetycznej. Zwiększanie koncentracji sprawia, że obszar z nowymi stanami poszerza się energetycznie, w rezultacie zmniejszając przerwę wzbronioną.

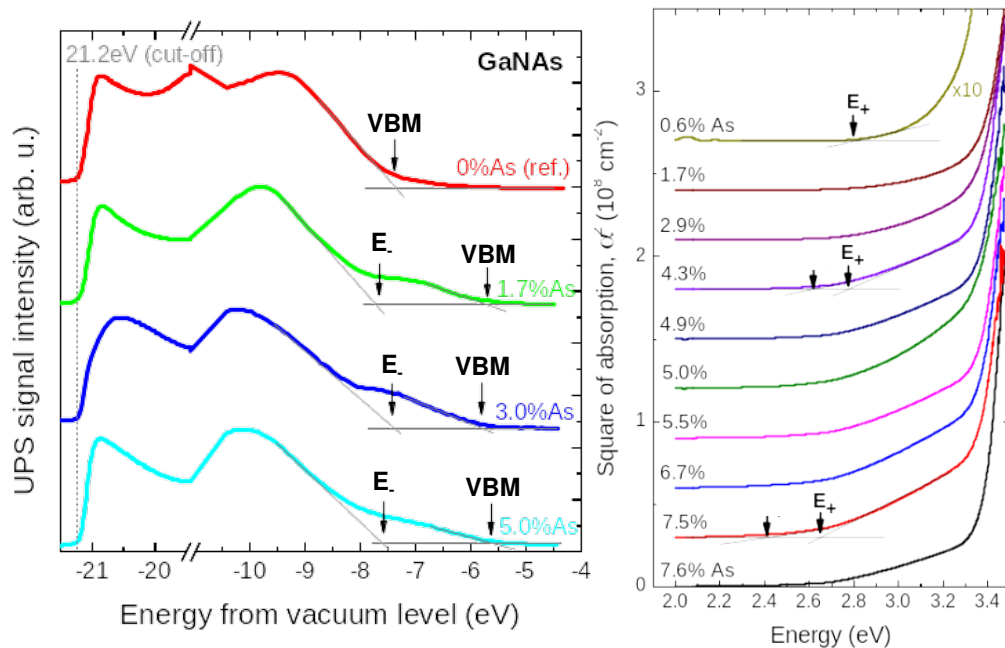
4.2.3. Porównanie obliczeń z eksperymentem



Rysunek 4.4. Wyniki obliczeń DFT (czerwone kółka, trójkąty i gwiazdki) porównane z wynikami pomiarów UPS (błękitne punkty), XPS (niebieskie punkty), absorpcji (zielone punkty) oraz modelem BAC (błękitna i zielona linia).

Ilościowe porównanie obliczeń DFT z wynikami pomiarów oraz przewidywaniami modelu BAC zostało przedstawione na rysunku 4.4. Można wyróżnić tutaj trzy charakterystyczne energie: energia pasma walencyjnego materiału hosta azotku galu E_- , energia

stanu E_+ oraz energia związana z maksimum pasma walencyjnego VBM. Zgodnie z modelem BAC stan E_- wykazuje delikatne przesunięcie w kierunku niższych energii wraz ze wzrostem koncentracji arsenu w materiale. Przewidywanie te zgadza się z pomiarami UPS (patrz rysunki 4.4 i 4.5) oraz z obliczeniami DFT. Sytuacja jest bardziej skomplikowana dla stanów E_+ oraz VBM. Model BAC przewiduje powstanie stanu E_+ , który pojawia się dla dowolnie małej koncentracji arsenu nad maksimum pasma walencyjnego w czystym GaN i który wraz ze wzrostem koncentracji przesuwa się w kierunku wyższych energii. Rezultat ten potwierdzają pomiary absorpcji, natomiast wyniki pomiarów UPS i XPS sugerują o wiele większe przesunięcie energetyczne niż model BAC, które z kolei doskonale zgadza się z tym jak przesuwa się czubek pasma walencyjnego w obliczeniach DFT. Z drugiej strony na strukturach pasmowych (rysunek 4.2) można dopatrzeć formowania się pasm o pewnej dyspersji, położonych energetycznie między czubkiem pasma walencyjnego hosta, a najwyższym obsadzonym stanem w strukturze. Dyspersyjność tych pasma oraz fakt, że mają one większą gęstość stanów może wyjaśniać dlaczego te stany są wyraźniej widoczne w absorpcji, podczas gdy stany powyżej są trudniejsze do zauważenia.



Rysunek 4.5. Widma UPS (lewy panel) oraz absorpcji (prawy panel).

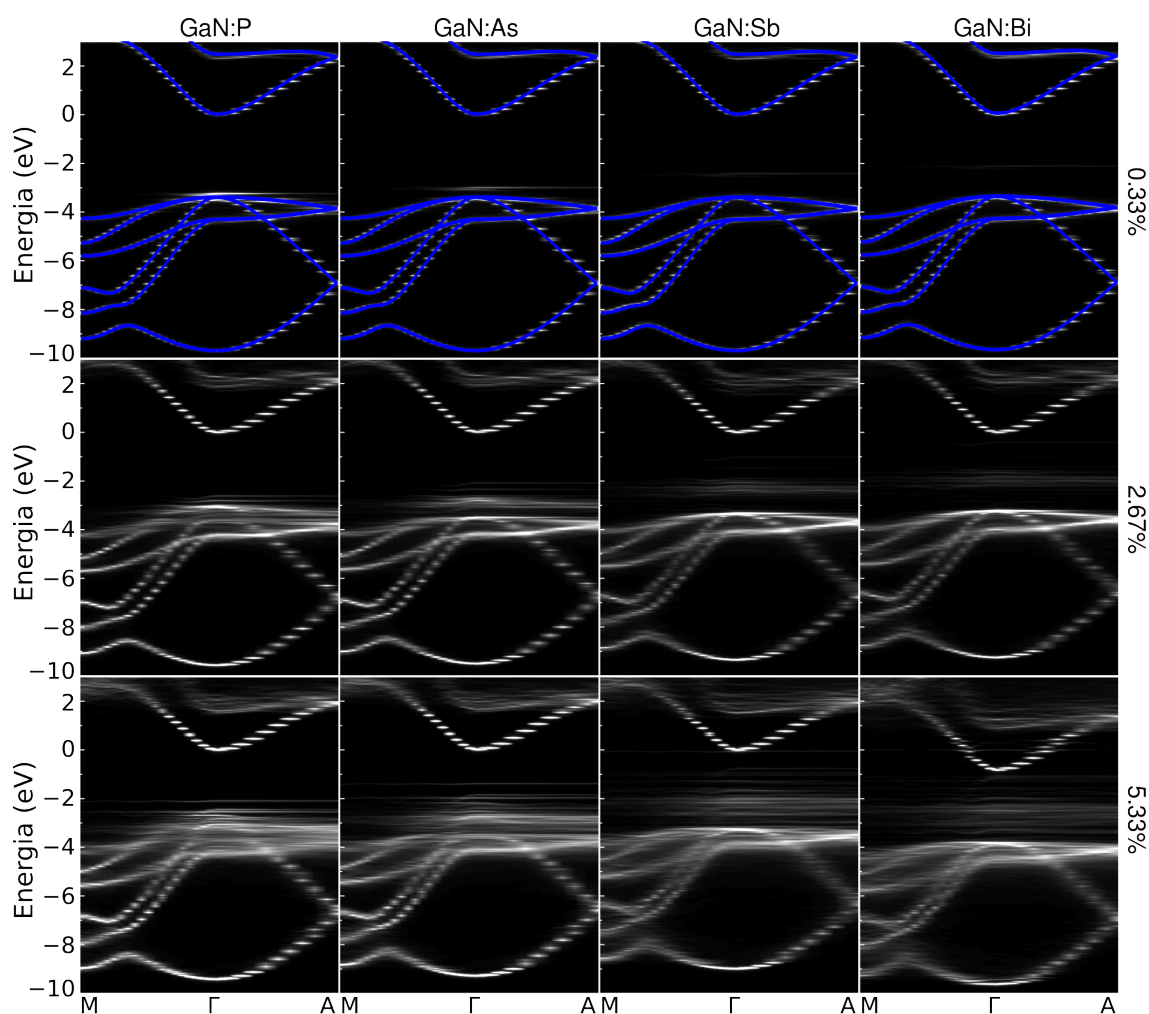
Na rysunku 4.5 przedstawione są widma kwadratu współczynnika absorpcji. Jak schematycznie zaznaczono, poziom E_+ jest wyznaczony z prostoliniowej części wykresu za krawędzią absorpcji związaną z GaN zgodnie ze znanym faktem że absorpcja $\alpha(E)$ dla przejść prostych między parabolicznymi pasmami dana jest zależnością:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \sqrt{\frac{E - E_g}{E_g}}. \quad (4.4)$$

Można jednak zauważyć że za prostoliniową częścią wykresu jest jeszcze delikatny zanik, który może być związany z płaskimi stanami powyżej E_+ , które są widoczne w DFT.

Podsumowując, można stwierdzić że pomiary UPS i XPS z uwagi na większą czułość próbkują wszystkie stany widoczne w DFT, natomiast w pomiarach absorpcji widoczne są głównie stany o dużej gęstości stanów. Co ciekawe model BAC dobrze przewiduje położenie właśnie tych stanów o dużym DOS, nie przewiduje natomiast wysoko położonych stanów widocznych w metodach UPS i XPS oraz w DFT.

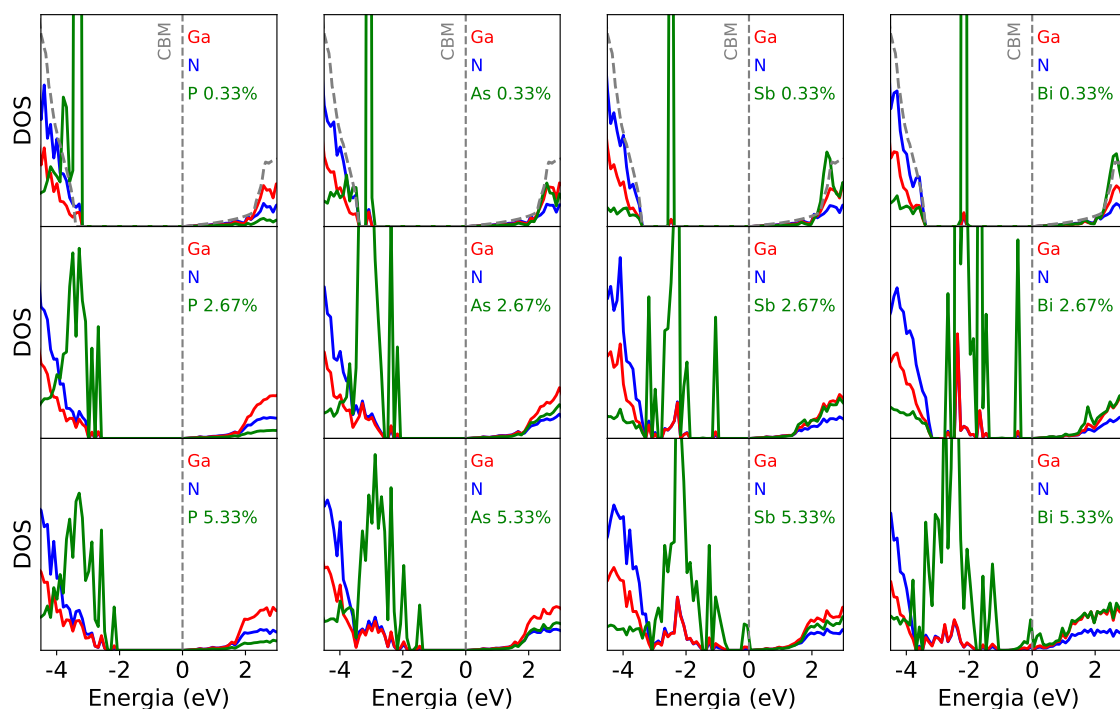
4.2.4. Mieszanie z innymi pierwiastkami



Rysunek 4.6. Odwinięte struktury pasmowe azotku galu rozrzedzonym różnymi atomami grupy V. Na niebiesko zaznaczono strukturę pasmową czystego GaN.

Dobra zgodność modelowania DFT z danymi eksperymentalnymi zachęca do zbadania innych możliwych związków GaN z atomami grupy III i V. Zaczynając od grupy V, rysunek 4.6 przedstawia odwinięte struktury pasmowe dla azotku galu rozrzedzonym fosforem, arsenem, antymonem oraz bizmutem dla różnych wartości koncentracji. Można zaobserwować

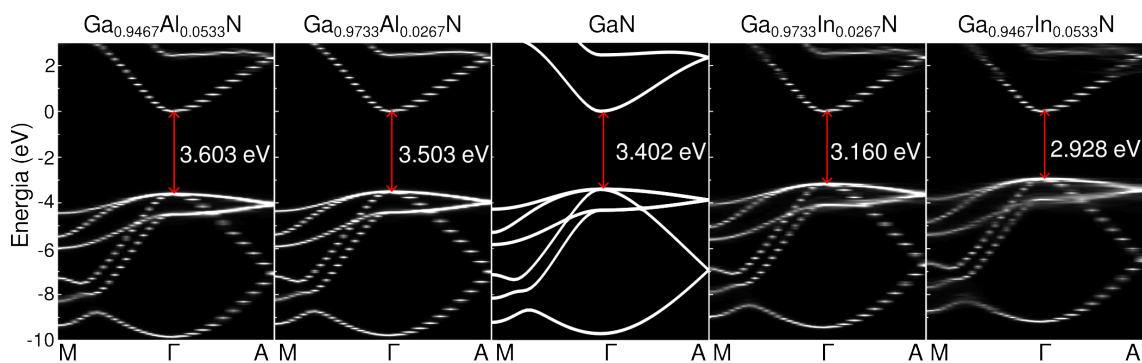
analogiczny efekt jak w GaNAs, tj. dla małych koncentracji bezdispersyjny stan pojawia się nad pasmem walencyjnym, które dla większych koncentracji zamienia się w całą rodzinę stanów, które zajmują szeroki obszar energetyczny. Generalnie odległość energetyczna tego stanu nad pasmem walencyjnym oraz jego rozmycie wraz z koncentracją są większe dla cięższych atomów. W rezultacie także przerwa wzbroniona jest znacznie mniejsza dla związków z ciężkimi atomami. Na rysunku 4.7 przedstawione są gęstości stanów dla tych samych struktur, z zaznaczeniem wkładu od galu, azotu oraz wprowadzanego atomu grupy V. Potwierdzają one powyższe obserwacje na strukturach pasmowych, jednocześnie wskazując, że główny wkład od wprowadzanych atomów grupy V leży właśnie w tych nowych pasmach pojawiających się nad pasmem walencyjnym GaN.



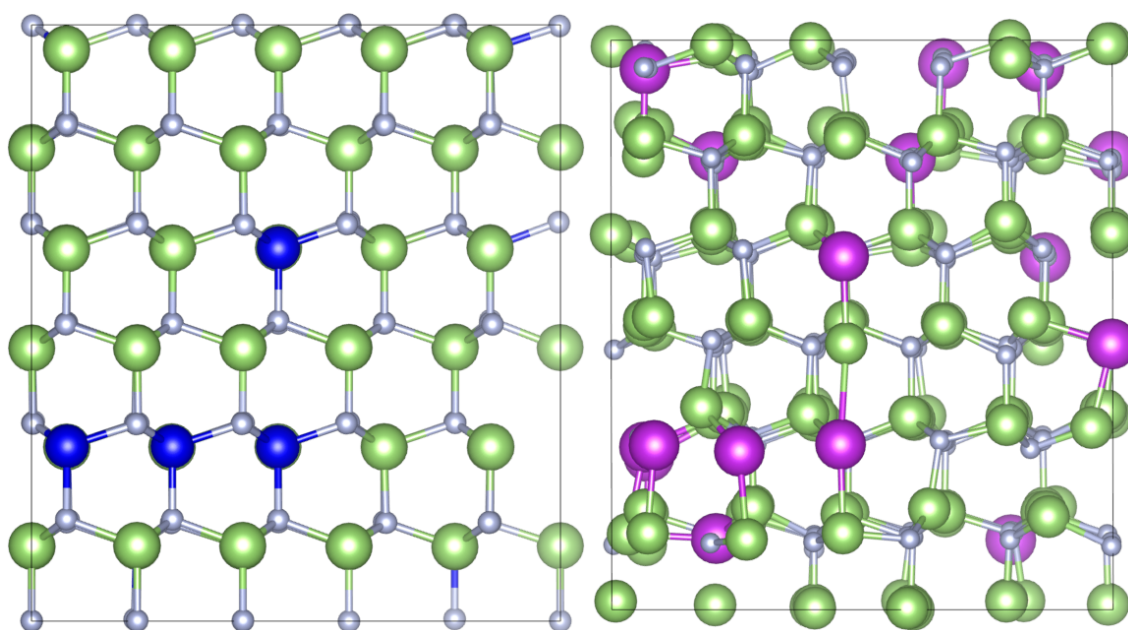
Rysunek 4.7. Gęstości stanów azotku galu rozrzedzonym różnymi atomami grupy V. Zaznaczono wkład od atomów galu (czerwone linie), azotu (niebieskie linie) oraz od wprowadzonego do struktury atomu (zielone linie). Gęstość stanów poszczególnych atomów jest znormalizowana do ich liczby w strukturze. Gęstość stanów czystego GaN jest zaznaczona na górnych panelach szarą przerywaną linią.

Zupełnie inaczej sytuacja wygląda dla podstawienia atomów grupy III za gal, która została przedstawiona na rysunku 4.8. W tym wypadku nie można zaobserwować pojawiania się żadnych nowych pasm ani znacznego rozmycia struktury pasmowej materiału gospodarza GaN. Wręcz przeciwnie dla badanych składów mamy bardzo dobrze określone struktury pasmowe, w których główna różnica to zmiana przerwy wzbronionej.

Zrozumienie różnic między domieszkowaniem azotku galu poprzez atomy grup III i V można znaleźć patrząc na rysunek 4.9. Od razu rzuca się w oczy jak bardzo wprowadzenie bizmutu do struktury wprowadza nieporządek w układzie, zmieniając długości i kąty

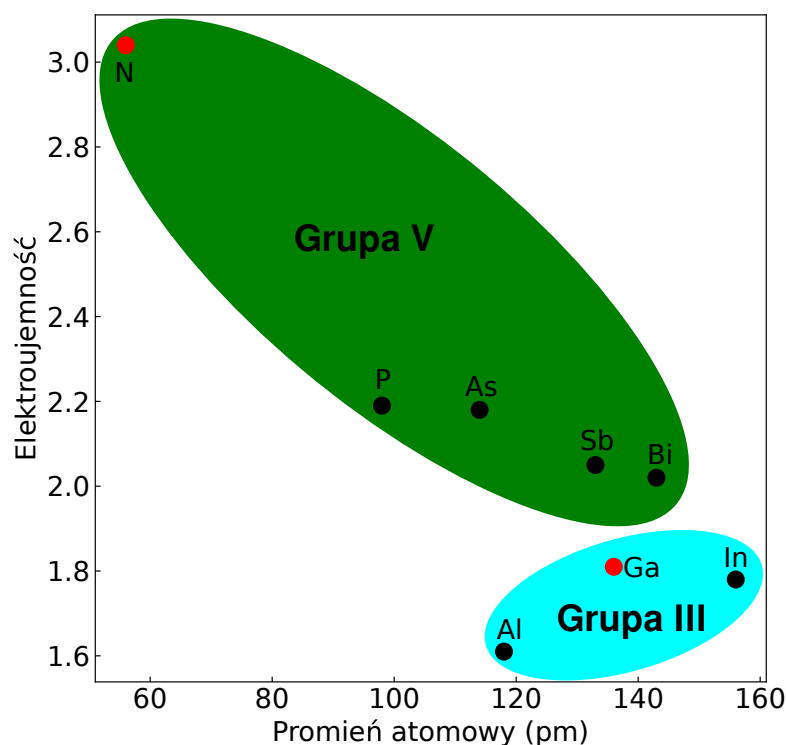


Rysunek 4.8. Odwinięte struktury pasmowe azotku galu rozrzedzonym różnymi atomami grupy III. Czerwoną strzałką zaznaczono przerwę wzbronioną.



Rysunek 4.9. Porównanie geometrii dla GaN rozrzedzonym glinem (lewy panel) oraz z bizmutem (prawy panel). Zielone, szare, niebieskie i fioletowe kule to odpowiednio Ga, N, Al i Bi.

wiązań w pozornie chaotyczny sposób. Zupełnie przeciwnie jest w przypadku glinu, który wbudowuje się w położenia galu bez większych zmian w strukturze geometrycznej. Nic więc dziwnego, że wprowadzanie bizmutu prowadzi do pojawiania się bezdyspersyjnych stanów, podobnych do stanów defektowych, ponieważ wprowadza on znaczną, lokalną dystorsję sieci, co z kolei prowadzi do powstania konfiguracji elektronicznej, która nie występuje w czystym materiale gospodarza GaN. Analogiczne argumenty można zastosować do pozostałych atomów rozważanych w tym badaniu. Efekt ten jest intuicyjnie prosty do wyjaśnienia, atomy glinu, galu i indu mają podobne promienie i elektroujemności, natomiast azot jest dużo mniejszy i ma o wiele większą elektroujemność od pozostałych atomów grupy V (rysunek 4.10). W tym sensie atomy grupy V nie pasują do struktury geometrycznej GaN i wprowadzają znaczną dystorsję sieci krystalicznej w swoim otoczeniu.



Rysunek 4.10. Elektroujemności i promienie atomów, które wchodzą w skład badanych związków.

4.3. WNIOSKI

Systematyczne badania struktury pasmowej azotku galu rozrzedzonego i nadmiernie rozrzedzonego elementami grupy V za pomocą metod DFT jednoznacznie wykazały, że włączenie małej ilości elementów grupy V do azotku galu znacząco zmienia strukturę pasmową w okolicy pasma walencyjnego, powodując powstawanie nowych stanów w przerwie energetycznej. Z drugiej strony pasmo przewodnictwa pozostaje praktycznie niezmienione w badanym zakresie stężeń. Inaczej jest przy podstawianiu galu przez atomy grupy III, obserwowana jest tu ciągła zmiana przerwy energetycznej z koncentracją, bez powstawania dodatkowych stanów w przerwie. Dlatego azotek galu rozcieńczony elementami grupy V może być traktowany jako odrębna klasa stopów, czyli wysoce niedopasowane stopy azotkowe (NHMA), charakteryzujące się cechami niedostępnymi w regularnych stopach III-N. Połączenie regularnych stopów III-N z NHMA otwiera dodatkowe możliwości inżynierii przerwy energetycznej, z jednej strony przerwa może być zmieniana w sposób ciągły poprzez zastępowanie galu przez atomy grupy III, z drugiej strony wprowadzenie niewielkiej ilości atomów grupy V w miejsca atomów azotu pozwala na gwałtowną zmianę przerwy energetycznej. Silna zależność przerwy energetycznej od ilości atomu grupy V w azotku galu może być wykorzystana w półprzewodnikowych urządzeniach optoelektronicznych opartych na tym materiale, w szczególności w hybrydowych ogniwach fotowoltaicznych o wysokiej wydajności, w których powstawanie stanów w przerwie energetycznej pozwala na wykorzystanie większej części spektrum promieniowania słonecznego.

4.4. SZCZEGÓŁY OBLICZEŃ

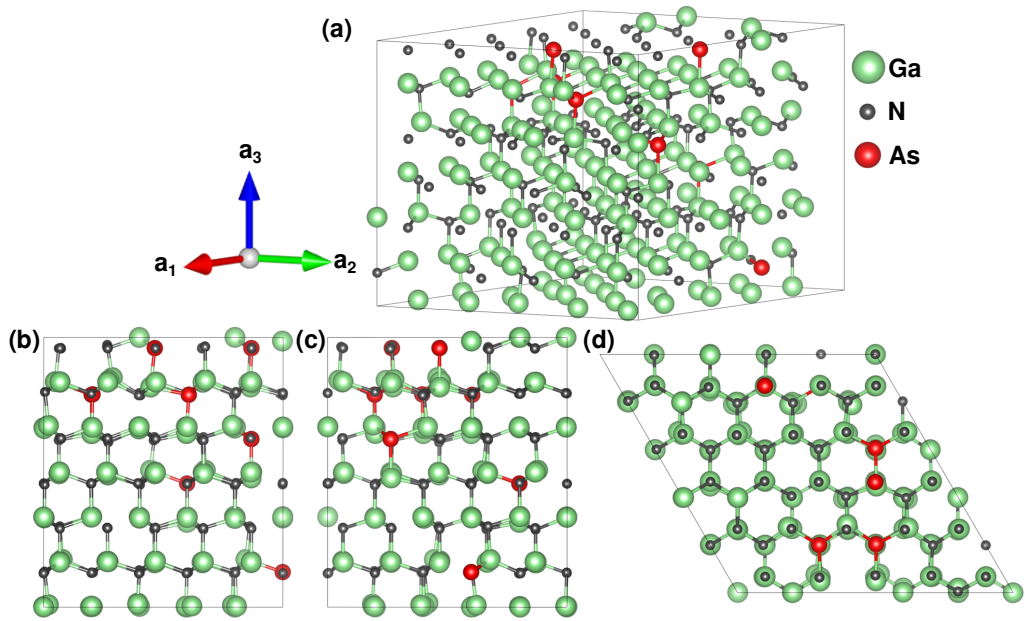
Wszystkie obliczenia DFT zostały przeprowadzone za pomocą pakietu VASP oraz metody PAW.^{63–66} Do optymalizowania struktury geometrycznej użyto funkcjonału LDA,^{116,117} który daje stałe sieci dla GaN (a/c równe 3.187/5.184 Å) bliskie do eksperymentalnych (3.189/5.185 Å).⁴⁴ Do obliczeń struktur pasmowych oraz gęstości stanów użyto funkcjonału MBJ,⁶⁷ który daje przerwę energetyczną dla GaN (3.402 eV) zgodną z eksperymentem (3.44 eV).⁴⁴ Do obliczeń użyto energii odcięcia 600 eV oraz siatki próbkujące strefę Brillouina 2x2x2 (4x4x4 do obliczeń gęstości stanów). W zoptymalizowanych strukturach geometrycznych wszystkie siły w układzie były poniżej 0.05 eV/Å.

Do symulacji związku mieszanego użyto podejścia superkomórkowego.¹⁵⁴ Najpierw komórka elementarna GaN, w której są 4 atomy, została powielona w kierunkach prostopadłych do kierunku [0001] pięć razy, natomiast w kierunku równoległym trzy razy. W rezultacie otrzymano komórkę zawierającą 300 atomów. Następnie losowe atomy azotu (germanu) zostały podmienione przez atomy fosforu, arsenu, antymonu lub bizmutu (glinu lub indu). Podmiana została przeprowadzana zgodnie z procedurą specjalnych struktur quasilosowych (SQS)¹⁵⁵ zgodnie z implementacją w kodzie ATAT.¹⁵⁶ Podejście SQS pozwala na wygenerowanie superkomórki, która w najlepszy sposób przybliży układ idealnie nieuporządkowany.¹⁵⁵ W celu generacji superkomórki sprawdzano korelacje dla klastrów dwuatomowych o rozmiarze mniejszym niż 6.4 Å oraz trójatomowych o rozmiarze mniejszym niż 5.2 Å. Struktura była szukana modulem mcsqs tak długo, aż żadna lepsza struktura nie była znaleziona przez kilka godzin. W tak uzyskanych komórkach, położenia atomów oraz stałe sieci były optymalizowane za pomocą pakietu VASP. Przykładowa komórka GaNAs z ośmioma atomami arsenu jest pokazana na rysunku 4.11.

Dla każdej komórki, uzyskanej w wyżej wymienionym procesie policzono gęstość stanów oraz odwinęłą strukturę pasmową. Gęstość stanów była policzona na dwa razy gęstszej siatce punktów \mathbf{k} z użyciem metody czworościanu zaproponowanej przez Blöchl.¹⁵⁷ Proces odwijania struktury pasmowej¹⁵⁴ został przeprowadzony z użyciem pakietu Vasp-BandUnfolding,¹⁵⁸ a podstawy teoretyczne procedury są podane poniżej.

Procedurę odwijania struktury pasmowej stosuje się przy używaniu metody superkomórkowej do wyznaczenia efektywnej struktury pasmowej w strefie Brillouina związanej z komórką prymitywną materiału. Celem procedury jest odzyskanie dyspersji $E(\mathbf{k})$ z bardziej skomplikowanej dyspersji $E(\mathbf{K})$, gdzie \mathbf{K} i \mathbf{k} oznaczają kolejno wektory w pierwszej strefie Brillouina związanej z superkomórką i komórką prymitywną. Można to osiągnąć poprzez rzutowanie stanów $|\mathbf{K}m\rangle$ na wszystkie stany Blocha $|\mathbf{k}_i n\rangle$ o ustalonym \mathbf{k}_i i obliczenie wagi spektralnej

$$P_{\mathbf{K}m}(\mathbf{k}_i) = \sum_n |\langle \mathbf{K}m | \mathbf{k}_i n \rangle|^2. \quad (4.5)$$



Rysunek 4.11. Przykładowa komórka GaNAs zawierająca osiem atomów arsenu (a) oraz jej widok z kierunku pierwszego (b), drugiego (c) i trzeciego (d) wektora prymitywnego.

Ta wielkość reprezentuje prawdopodobieństwo znalezienia zestawu stanów $|k_i n\rangle$, jako przyczynku do stanów $|K m\rangle$ lub równoważnie ilość charakteru Blocha k_i zachowanego w $|K m\rangle$ przy tej samej energii $E_n = E_m$. Z $P_{K m}(k_i)$ można dalej wyprowadzić funkcję spektralną zmiennej ciągłej E

$$A(k_i, E) = \sum_m P_{K m}(k_i) \delta(E_m - E). \quad (4.6)$$

Obliczona funkcja spektralna jest efektywną strukturą pasmową superkomórki w reprezentacji komórki elementarnej.

5. PODSUMOWANIE

W rozdziale pierwszym przedstawiono hipotezę badawczą oraz motywację badań. Przedstawiono metodę badawczą, czyli teorię funkcjonału gęstości (DFT), zaczynając od teorii podstawowej, czyli hamiltonianu układu wielociałowego w formalizmie mechaniki kwantowej. Podano najczęściej stosowane przybliżenia tego hamiltonianu. Następnie z przybliżonej postaci hamiltonianu wyprowadzono metodę DFT, korzystając z twierdzenia Hohenberga-Kohna i równań Kohna-Shama oraz przedstawiono schemat obliczeń samouzgodnionych. Podano różne przybliżenia dla funkcjonału korelacyjno-wyemennego oraz omówiono najważniejsze przybliżenia numeryczne stosowane w obliczeniach DFT układów periodycznych. Część teoretyczną skończono krótkim opisem metody $k \cdot p$, uwzględniając podanie 6-pasmowego hamiltonianu $k \cdot p$ dla symetrii heksagonalnych badanych w tej pracy. W końcu krótko przedstawiono badaną grupę materiałową.

W rozdziale drugim przeprowadzono badania półprzewodników III-V w strukturze krystalograficznej blendy cynkowej oraz wurcytu. Zaczęto od wyznaczenia równowagowych stałych sieciowych dla obu struktur oraz obliczenia różnicy w energiach formacji, w celu sprawdzenia względnej stabilności obu struktur. Zauważono korelację parametrów geometrycznych ze stabilnością w strukturze wurcytu. Następnie wyznaczono właściwości elastyczne w strukturze wurcytu, opisane przez tensor elastyczny oraz zauważono podobieństwo wartości tego tensora do jego odpowiednika w strukturze blendy cynkowej. Wyznaczono też wartości polaryzacji spontanicznej oraz tensora piezoelektrycznego dla wszystkich związków wurcytowych. Azotki okazały się wykazywać największe wartości dla tych wielkości, dla reszty związków maleją one wraz z masą atomową pierwiastków w materiale. W końcu przeprowadzono wyczerpujące badanie struktury elektronowej dla wszystkich związków wurcytowych. Wyznaczono struktury pasmowe dla badanych materiałów oraz opisano ich główne różnice w stosunku do tych obserwowanych w strukturze blendy cynkowej. Przeprowadzono porównanie wartości przerw wzbronionych oraz ich charakteru (skośna, prosta, pseudo-prosta) w obu strukturach. Sparametryzowano rezultaty za pomocą 6-pasmowego modelu $k \cdot p$, który jest powszechnie stosowany do modelowania heterostruktur złożonych z azotków. W końcu zbadano wpływ naprężeń na strukturę elektronową. Dla małych odkształceń wyprowadzono pełny zestaw potencjałów deformacyjnych dla pasm walencyjnych oraz najniższego pasma przewodnictwa. Zbadano też zmianę w wartości oraz charakterze przerwy fundamentalnej dla dużych odkształceń izotropowych oraz dwuosiowych.

W rozdziale trzecim przeprowadzono badania półprzewodników grupy IV oraz bi-

narnych związków IV-IV w czterech strukturach krystalograficznych: 3C, 2H, 4H oraz 6H. Zaczęto od wyznaczenia wszystkich równowagowych parametrów geometrycznych, współczynników sprężystości objętościowej oraz różnic w energii formacji dla badanych politypów. Bazując na tych ostatnich zbudowano model Isinga najbliższych sąsiadów w celu stworzenia diagramu fazowego dla badanych związków. Następnie przeprowadzono badanie właściwości elektronowych. Obliczono struktury pasmowe dla wszystkich badanych politypów dla każdego materiału. Omówiono różnice między strukturami elektronowymi różnych politypów, powołując się na efekt zawijania pasm oraz redukcji symetrii. Pokazano jak zmieniają się rozszczepienia w strukturze pasm walencyjnych oraz sparametryzowano te pasma 6-pasmowym modelem $k \cdot p$, korzystając z jednego zestawu parametrów dla wszystkich heksagonalnych politypów. Wyznaczono wartość oraz charakter przerwy wzbronionej każdego politypu i przedstawiono wynik na wykresie przerwy wzbronionej od stałej sieci. Omówione zostały reguły wyboru dla tych materiałów, posiłkując się obliczeniami elementów macierzowych pędu. Pokazano jak są ułożone względem siebie krawędzie pasm w różnych politypach oraz różnych materiałach. W końcu przedyskutowano wyniki w kontekście potencjalnych zastosowań w optoelektronice.

W rozdziale czwartym przeprowadzono badania struktury elektronowej azotku galu rozrzedzonymi atomami grupy III i V. Zaczęto od przedstawienia modelu nieprzecinających się pasm (BAC), który był wcześniej zaproponowany dla innych rozrzedzonych półprzewodników. Następnie przeprowadzono modelowanie DFT azotku galu rozrzedzonymi atomami grupy III i V przy użyciu metody superkomórkowej, w połączeniu ze specjalnymi strukturami quasilosowymi oraz metodą odwijania struktury elektronowej. Zaczęto od analizy przypadku azotku galu rozrzedzonym arsenem, dla którego dostępne były badania eksperymentalne. Porównanie odwiniętych struktur elektronowych oraz gęstości stanów z DFT, modelu BAC oraz wyników eksperymentalnych jednoznacznie pokazało, że podmienianie atomów azotu przez atomy arsenu prowadzi do pojawienia się w przerwie bezdispersyjnych stanów nad pasmem walencyjnym, których ilość i położenie energetyczne zwiększają się wraz z koncentracją. Następnie przeprowadzono podobne badanie DFT dla przypadków innych atomów grupy V i zaobserwowano analogiczny efekt. Natomiast modelowanie podmiany atomów galu przez atomy glinu i indu wykazało brak wyżej wymienionego efektu. W tym przypadku przerwa wzbroniona zmienia się w sposób ciągły, bez powstawania nowych stanów w przerwie. Efekt ten został wytłumaczony przez dużą dystorsję sieci, jaką wprowadzają atomy grupy V podmienione za azot. Źródłem tego jest duża różnica w promieniu oraz elektroujemności azotu w stosunku do innych atomów grupy V.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche, “Why does wurtzite form in nanowires of iii-v zinc blende semiconductors?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 146101, Oct 2007.
- ² S. Barth, M. S. Seifner, and S. Maldonado, “Metastable group iv allotropes and solid solutions: Nanoparticles and nanowires,” *Chemistry of Materials*, vol. 32, p. 2703–2741, Mar 2020.
- ³ L. H. Galvão Tizei and M. Amato, “Electronic structure and optical properties of semiconductor nanowires polytypes,” *The European Physical Journal B*, vol. 93, Jan 2020.
- ⁴ R. Cheung, *Silicon Carbide Microelectromechanical Systems for Harsh Environments*. Imperial College Press, 2006.
- ⁵ T. Kimoto and J. A. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, characterization, devices and applications*. Wiley-IEEE Press, 2014.
- ⁶ Z. C. Feng, *Handbook of Silicon Carbide Materials and devices*. CRC Press, 2023.
- ⁷ P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- ⁸ W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- ⁹ H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- ¹⁰ G. Bir and G. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*. Wiley, 1974.
- ¹¹ S. L. Chuang and C. S. Chang, “k-p method for strained wurtzite semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 4, p. 2491–2504, 1996.
- ¹² J. Ziemnicki, P. Scharoch, M. P. Polak, M. Wiśniewski, and R. Kudrawiec, “Band parameters of group III–V semiconductors in wurtzite structure,” *Journal of Applied Physics*, vol. 132, p. 225701, 12 2022.
- ¹³ N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, and P. Yang, “25th anniversary article: Semiconductor nanowires synthesis, characterization, and applications,” *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 2137–2184, APR 2014.
- ¹⁴ E. Barrigon, M. Heurlin, Z. Bi, B. Monemar, and L. Samuelson, “Synthesis and applications of iii-v nanowires,” *Chemical Reviews*, vol. 119, pp. 9170–9220, AUG 14 2019.
- ¹⁵ Y. Zhang, J. Wu, M. Aagesen, and H. Liu, “Iii-v nanowires and nanowire optoelectronic devices,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, NOV 25 2015.
- ¹⁶ M. Royo, M. De Luca, R. Rurali, and I. Zardo, “A review on iii-v core-multishell nanowires: growth, properties, and applications,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, APR 12 2017.
- ¹⁷ B. Mayer, D. Rudolph, J. Schnell, S. Morkötter, J. Winnerl, J. Treu, K. Müller, G. Bracher,

- G. Abstreiter, G. Koblmüller, and J. J. Finley, “Lasing from individual gaas-algaas core-shell nanowires up to room temperature,” *Nature Communications*, vol. 4, p. 2931, Dec 2013.
- ¹⁸ E. Dimakis, U. Jahn, M. Ramsteiner, A. Tahraoui, J. Grandal, X. Kong, O. Marquardt, A. Trampert, H. Riechert, and L. Geelhaar, “Coaxial multishell (in,ga)as/gaas nanowires for near-infrared emission on si substrates,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 5, pp. 2604–2609, 2014.
- ¹⁹ J. Motohisa, Y. Kohashi, and S. Maeda, “Far-field emission patterns of nanowire light-emitting diodes,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 6, pp. 3653–3660, 2014.
- ²⁰ Z. Wang, B. Tian, M. Paladugu, M. Pantouvaki, N. Le Thomas, C. Merckling, W. Guo, J. Dekoster, J. Van Campenhout, P. Absil, and D. Van Thourhout, “Polytypic inp nanolaser monolithically integrated on (001) silicon,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 11, pp. 5063–5069, 2013.
- ²¹ Y. Bai, N. Bandyopadhyay, S. Tsao, S. Slivken, and M. Razeghi, “Room temperature quantum cascade lasers with 27% wall plug efficiency,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 18, p. 181102, 2011.
- ²² J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M. H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H. Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, and M. T. Borgström, “Inp nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit,” *Science*, vol. 339, no. 6123, pp. 1057–1060, 2013.
- ²³ M. Yoshimura, E. Nakai, K. Tomioka, and T. Fukui, “Indium tin oxide and indium phosphide heterojunction nanowire array solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 24, p. 243111, 2013.
- ²⁴ S. A. Mann, S. Z. Oener, A. Cavalli, J. E. M. Haverkort, E. P. A. M. Bakkers, and E. C. Garnett, “Quantifying losses and thermodynamic limits in nanophotonic solar cells,” *Nature Nanotechnology*, vol. 11, pp. 1071–1075, Dec 2016.
- ²⁵ X. Miao, K. Chabak, C. Zhang, P. K. Mohseni, D. Walker, and X. Li, “High-speed planar gaas nanowire arrays with $f_{\text{max}} > 75$ ghz by wafer-scale bottom-up growth,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 5, pp. 2780–2786, 2015.
- ²⁶ M. Egard, S. Johansson, A.-C. Johansson, K.-M. Persson, A. W. Dey, B. M. Borg, C. Thelander, L.-E. Wernersson, and E. Lind, “Vertical inas nanowire wrap gate transistors with $f_t > 7$ ghz and $f_{\text{max}} > 20$ ghz,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 3, pp. 809–812, 2010.
- ²⁷ M. T. Björk, H. Schmid, C. D. Bessire, K. E. Moselund, H. Ghoneim, S. Karg, E. Lörtscher, and H. Riel, “Si–inas heterojunction esaki tunnel diodes with high current densities,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 16, p. 163501, 2010.
- ²⁸ S. Chuang, Q. Gao, R. Kapadia, A. C. Ford, J. Guo, and A. Javey, “Ballistic inas nanowire transistors,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 2, pp. 555–558, 2013.
- ²⁹ J. Gooth, M. Borg, H. Schmid, V. Schaller, S. Wirths, K. Moselund, M. Luisier, S. Karg, and H. Riel, “Ballistic one-dimensional inas nanowire cross-junction interconnects,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 4, pp. 2596–2602, 2017.
- ³⁰ S. M. Frolov, S. R. Plissard, S. Nadj-Perge, L. P. Kouwenhoven, and E. P. A. M. Bakkers, “Quantum computing based on semiconductor nanowires,” *MRS Bulletin*, vol. 38, pp. 809–815, Oct 2013.

- ³¹ S. Nadj-Perge, S. M. Frolov, E. P. A. M. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven, “Spin–orbit qubit in a semiconductor nanowire,” *Nature*, vol. 468, pp. 1084–1087, Dec 2010.
- ³² P. Yu, Z. Li, T. Wu, Y.-T. Wang, X. Tong, C.-F. Li, Z. Wang, S.-H. Wei, Y. Zhang, H. Liu, L. Fu, Y. Zhang, J. Wu, H. H. Tan, C. Jagadish, and Z. M. Wang, “Nanowire quantum dot surface engineering for high temperature single photon emission,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 11, pp. 13492–13500, 2019.
- ³³ F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche, “Why does wurtzite form in nanowires of iii-v zinc blende semiconductors?,” *Physical Review Letters*, vol. 99, OCT 5 2007.
- ³⁴ A. Menani, L. Dehimi, S. Dehimi, and F. Pezzimenti, “Modelling and optical response of a compressive-strained AlGaIn/GaN quantum well laser diode,” *Journal of Semiconductors*, vol. 41, p. 062301, jun 2020.
- ³⁵ B. Witzigmann, F. Römer, M. Martens, C. Kuhn, T. Wernicke, and M. Kneissl, “Calculation of optical gain in algan quantum wells for ultraviolet emission,” *AIP Advances*, vol. 10, no. 9, p. 095307, 2020.
- ³⁶ P. Sengupta, H. Ryu, S. Lee, Y. Tan, and G. Klimeck, “Numerical guidelines for setting up a k.p simulator with applications to quantum dot heterostructures and topological insulators,” *Journal of Computational Electronics*, vol. 15, pp. 115–128, MAR 2016.
- ³⁷ O. Marquardt, “Simulating the electronic properties of semiconductor nanostructures using multiband k-p models,” *Computational Materials Science*, vol. 194, p. 110318, 2021.
- ³⁸ I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for iii–v compound semiconductors and their alloys,” *J. of Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, p. 5815–5875, 2001.
- ³⁹ P. Lawaetz, “Stability of the wurtzite structure,” *Physical Review B*, vol. 5, no. 10, p. 4039–4045, 1972.
- ⁴⁰ M. Fleet, “Axial ratios of mx compounds with the wurtzite structure,” *Materials Research Bulletin*, vol. 11, no. 9, p. 1179–1183, 1976.
- ⁴¹ J. R. Chelikowsky and J. C. Phillips, “Quantum-defect theory of heats of formation and structural transition energies of liquid and solid simple metal alloys and compounds,” *Physical Review B*, vol. 17, no. 6, p. 2453–2477, 1978.
- ⁴² S. Q. Wang and H. Q. Ye, “First-principles study on elastic properties and phase stability of iii–v compounds,” *physica status solidi (b)*, vol. 240, no. 1, p. 45–54, 2003.
- ⁴³ O. H. Nielsen and R. M. Martin, “Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on si, ge, and gaas,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, pp. 3792–3805, Sep 1985.
- ⁴⁴ I. Vurgaftman and J. R. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,” *J. of Appl. Phys.*, vol. 94, no. 6, p. 3675–3696, 2003.
- ⁴⁵ M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, and A. Polian, “Elastic constants of boron nitride,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 2, pp. 832–834, 1994.
- ⁴⁶ R. M. Martin, “Relation between elastic tensors of wurtzite and zinc-blende structure materials,” *Physical Review B*, vol. 6, no. 12, p. 4546–4553, 1972.
- ⁴⁷ M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, “X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 17, p. 10123–10126, 1992.

- ⁴⁸ M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, “Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 1, p. 14–21, 1994.
- ⁴⁹ D. Vanderbilt and R. D. King-Smith, “Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge,” *Physical Review B*, vol. 48, no. 7, p. 4442–4455, 1993.
- ⁵⁰ R. Resta, “Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: The geometric phase approach,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 66, no. 3, p. 899–915, 1994.
- ⁵¹ C. E. Dreyer, A. Janotti, C. G. Van de Walle, and D. Vanderbilt, “Correct implementation of polarization constants in wurtzite materials and impact on III-nitrides,” *Physical Review X*, vol. 6, no. 2, 2016.
- ⁵² K. Liu, H. Sun, F. AlQatari, W. Guo, X. Liu, J. Li, C. G. Torres Castanedo, and X. Li, “Wurtzite GaN and GaN alloys for heterointerface polarization engineering,” *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 22, p. 222106, 2017.
- ⁵³ D. Vanderbilt, “Berry-phase theory of proper piezoelectric response,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, no. 2, p. 147–151, 2000.
- ⁵⁴ C.-Y. Yeh, S.-H. Wei, and A. Zunger, “Relationships between the band gaps of the zinc-blende and wurtzite modifications of semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 4, p. 2715–2718, 1994.
- ⁵⁵ A. De and C. E. Pryor, “Predicted band structures of III-V semiconductors in the wurtzite phase,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 155210, Apr 2010.
- ⁵⁶ P. Scharoch, N. Janik, M. Wiśniewski, H. S. Mączko, M. Gładysiewicz, M. P. Polak, and R. Kudrawiec, “Electronic band structure of semiconductor alloys: From ab initio to k-p via computational alchemy, on example of Ge_{1-x}Sn_x alloy,” *Computational Materials Science*, vol. 187, p. 110052, 2021.
- ⁵⁷ O. Marquardt, M. A. Caro, T. Koprucki, P. Mathé, and M. Willatzen, “Multiband k · p model and fitting scheme for ab initio based electronic structure parameters for wurtzite GaAs,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 235147, Jun 2020.
- ⁵⁸ G. Signorello, E. Lörtscher, P. Khomyakov, S. Karg, D. Dheeraj, B. Gotsmann, H. Weman, and H. Riel, “Inducing a direct-to-pseudodirect bandgap transition in wurtzite GaAs nanowires with uniaxial stress,” *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, 2014.
- ⁵⁹ X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, and et al., “Recent developments in the abinit software package,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 205, p. 106–131, 2016.
- ⁶⁰ M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze, “Implementation of the projector augmented-wave method in the abinit code: Application to the study of iron under pressure,” *Computational Materials Science*, vol. 42, no. 2, p. 337–351, 2008.
- ⁶¹ Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 235116, Jun 2006.
- ⁶² P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, “Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 085104, Feb 2009.

- ⁶³ G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, Jan 1993.
- ⁶⁴ G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, p. 11169–11186, 1996.
- ⁶⁵ G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- ⁶⁶ G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, p. 1758–1775, 1999.
- ⁶⁷ F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 226401, Jun 2009.
- ⁶⁸ Y.-S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, “Towards efficient band structure and effective mass calculations for iii-v direct band-gap semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 205212, Nov 2010.
- ⁶⁹ R. B. Araujo, J. S. de Almeida, and A. Ferreira da Silva, “Electronic properties of iii-nitride semiconductors: A first-principles investigation using the tran-blaha modified becke-johnson potential,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 18, p. 183702, 2013.
- ⁷⁰ J. A. Camargo-Martínez and R. Baquero, “Performance of the modified becke-johnson potential for semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 195106, Nov 2012.
- ⁷¹ M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Wiley, 2001.
- ⁷² S. Dalui, S. Hussain, S. Varma, D. Paramanik, and A. Pal, “Boron phosphide films prepared by co-evaporation technique: Synthesis and characterization,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, p. 4958–4965, 2008.
- ⁷³ J. S. Kang, M. Li, H. Wu, H. Nguyen, and Y. Hu, “Basic physical properties of cubic boron arsenide,” *Applied Physics Letters*, vol. 115, no. 12, p. 122103, 2019.
- ⁷⁴ M. P. Thompson, G. W. Auner, T. S. Zheleva, K. A. Jones, S. J. Simko, and J. N. Hilfiker, “Deposition factors and band gap of zinc-blende aln,” *J. of Appl. Phys.*, vol. 89, no. 6, p. 3331–3336, 2001.
- ⁷⁵ J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, and H. Kalt, “Molecular beam epitaxy of phase pure cubic inn,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 26, p. 261903, 2006.
- ⁷⁶ B. C. da Silva, O. D. Couto, H. T. Obata, M. M. de Lima, F. D. Bonani, C. E. de Oliveira, G. M. Sipahi, F. Iikawa, and M. A. Cotta, “Optical absorption exhibits pseudo-direct band gap of wurtzite gallium phosphide,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, 2020.
- ⁷⁷ I. P. Soshnikov, G. E. Cirilin, V. G. Dubrovskii, A. V. Veretekha, A. G. Gladyshev, and V. M. Ustinov, “Formation of gaas nanowhisker arrays by magnetron sputtering deposition,” *Physics of the Solid State*, vol. 48, no. 4, p. 786–791, 2006.
- ⁷⁸ A. Mishra, L. V. Titova, T. B. Hoang, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, Y. Kim, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, and et al., “Polarization and temperature dependence of photo-

- luminescence from zinblende and wurtzite in nanowires,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 26, p. 263104, 2007.
- ⁷⁹ M. Möller, M. M. de Lima Jr, A. Cantarero, T. Chiaramonte, M. A. Cotta, and F. Iikawa, “Optical emission of inas nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 37, p. 375704, 2012.
- ⁸⁰ C. G. Van de Walle and R. M. Martin, “Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the si/ge system,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 5621–5634, Oct 1986.
- ⁸¹ A. Baldereschi, S. Baroni, and R. Resta, “Band offsets in lattice-matched heterojunctions: A model and first-principles calculations for gaas/alas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 734–737, Aug 1988.
- ⁸² J. Wong-Leung, I. Yang, Z. Li, S. K. Karuturi, L. Fu, H. H. Tan, and C. Jagadish, “Engineering iii–v semiconductor nanowires for device applications,” *Advanced Materials*, vol. 32, Oct 2019.
- ⁸³ M. Nehra, N. Dilbaghi, G. Marrazza, A. Kaushik, R. Abolhassani, Y. K. Mishra, K. H. Kim, and S. Kumar, “Iid semiconductor nanowires for energy conversion, harvesting and storage applications,” *Nano Energy*, vol. 76, p. 104991, Oct 2020.
- ⁸⁴ Y. Sun, T. Dong, L. Yu, J. Xu, and K. Chen, “Planar growth, integration, and applications of semiconducting nanowires,” *Advanced Materials*, vol. 32, Nov 2019.
- ⁸⁵ M. Amato, M. Palummo, R. Rurali, and S. Ossicini, “Silicon–germanium nanowires: Chemistry and physics in play, from basic principles to advanced applications,” *Chemical Reviews*, vol. 114, p. 1371–1412, Nov 2013.
- ⁸⁶ P. McIntyre and A. Fontcuberta i Morral, “Semiconductor nanowires: To grow or not to grow?,” *Materials Today Nano*, vol. 9, p. 100058, Mar 2020.
- ⁸⁷ N. Fukata and W. Jevasuwan, “Formation and characterization of group iv semiconductor nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 35, p. 122001, Jan 2024.
- ⁸⁸ F. Glas, “Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 121302, Sep 2006.
- ⁸⁹ M. Amato, M. Palummo, and S. Ossicini, “Reduced quantum confinement effect and electron-hole separation in sige nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 201302, May 2009.
- ⁹⁰ M. Amato, M. Palummo, and S. Ossicini, “Sige nanowires: Structural stability, quantum confinement, and electronic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 235333, Dec 2009.
- ⁹¹ R. Wu, K. Zhou, C. Y. Yue, J. Wei, and Y. Pan, “Recent progress in synthesis, properties and potential applications of sic nanomaterials,” *Progress in Materials Science*, vol. 72, p. 1–60, Jul 2015.
- ⁹² E. M. Fadaly, A. Dijkstra, J. R. Suckert, D. Ziss, M. A. van Tilburg, C. Mao, Y. Ren, V. T. van Lange, K. Korzun, S. Kölling, and et al., “Direct-bandgap emission from hexagonal ge and sige alloys,” *Nature*, vol. 580, p. 205–209, Apr 2020.
- ⁹³ C. Rödl, J. Furthmüller, J. R. Suckert, V. Armuzza, F. Bechstedt, and S. Botti, “Accurate electronic and optical properties of hexagonal germanium for optoelectronic applications,” *Physical Review Materials*, vol. 3, Mar 2019.
- ⁹⁴ J. R. Suckert, C. Rödl, J. Furthmüller, F. Bechstedt, and S. Botti, “Efficient strain-induced light emission in lonsdaleite germanium,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 5, p. 024602, Feb 2021.

- ⁹⁵ A. Belabbes, F. Bechstedt, and S. Botti, “Giant optical oscillator strengths in perturbed hexagonal germanium,” *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 16, Jan 2022.
- ⁹⁶ P. Borlido, J. R. Suckert, J. Furthmüller, F. Bechstedt, S. Botti, and C. Rödl, “From pseudo-direct hexagonal germanium to direct silicon-germanium alloys,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 5, p. 114604, Nov 2021.
- ⁹⁷ M. P. Polak, P. Scharoch, and R. Kudrawiec, “The electronic band structure of ge_{1-x}sn_x in the full composition range: Indirect, direct, and inverted gaps regimes, band offsets, and the burstein–moss effect,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, p. 195103, Apr 2017.
- ⁹⁸ F. L. Freitas, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Marques, and L. K. Teles, “Influence of the composition fluctuations and decomposition on the tunable direct gap and oscillator strength of ge_{1-x}sn_x alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, Feb 2016.
- ⁹⁹ K. Zelazna, M. P. Polak, P. Scharoch, J. Serafinczuk, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, J. Dekoster, and R. Kudrawiec, “Electronic band structure of compressively strained ge_{1-x}sn_x with $x < 0.11$ studied by contactless electroreflectance,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, Apr 2015.
- ¹⁰⁰ A. C. Meng, C. S. Fenrich, M. R. Braun, J. P. McVittie, A. F. Marshall, J. S. Harris, and P. C. McIntyre, “Core-shell germanium/germanium–tin nanowires exhibiting room-temperature direct- and indirect-gap photoluminescence,” *Nano Letters*, vol. 16, p. 7521–7529, Nov 2016.
- ¹⁰¹ S. Assali, A. Dijkstra, A. Li, S. Koelling, M. A. Verheijen, L. Gagliano, N. von den Driesch, D. Buca, P. M. Koenraad, J. E. Haverkort, and et al., “Growth and optical properties of direct band gap ge/ge_{0.87}sn_{0.13} core/shell nanowire arrays,” *Nano Letters*, vol. 17, p. 1538–1544, Feb 2017.
- ¹⁰² S. Chuang, “Optical gain of strained wurtzite gan quantum-well lasers,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 32, p. 1791–1800, Oct 1996.
- ¹⁰³ S. Birner, T. Zibold, T. Andlauer, T. Kubis, M. Sabathil, A. Trellakis, and P. Vogl, “Nextnano: General purpose 3-d simulations,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, p. 2137–2142, Sep 2007.
- ¹⁰⁴ M. Keller, A. Belabbes, J. Furthmüller, F. Bechstedt, and S. Botti, “First-principles insight in structure-property relationships of hexagonal si and ge polytypes,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 7, p. 064601, Jun 2023.
- ¹⁰⁵ P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt, “Influence of atomic relaxations on the structural properties of sic polytypes from ab initio calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17037–17046, Dec 1994.
- ¹⁰⁶ F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmüller, “Polytypism and properties of silicon carbide,” *physica status solidi (b)*, vol. 202, p. 35–62, Jul 1997.
- ¹⁰⁷ C. Cheng, R. J. Needs, and V. Heine, “Inter-layer interactions and the origin of sic polytypes,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, p. 1049–1063, Feb 1988.
- ¹⁰⁸ F. Bechstedt and A. Belabbes, “Structure, energetics, and electronic states of iii–v compound polytypes,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 273201, Jun 2013.
- ¹⁰⁹ G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, and H. Statz, *Properties of the thirty two point groups*. MIT Press, 1963.

- ¹¹⁰ A. De and C. E. Pryor, “Electronic structure and optical properties of si, ge and diamond in the lonsdaleite phase,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 045801, Jan 2014.
- ¹¹¹ C. Rödl, T. Sander, F. Bechstedt, J. Vidal, P. Olsson, S. Laribi, and J.-F. Guillemoles, “Wurtzite silicon as a potential absorber in photovoltaics: Tailoring the optical absorption by applying strain,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 045207, Jul 2015.
- ¹¹² J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, “Electronic properties of complex crystalline and amorphous phases of ge and si. ii. band structure and optical properties,” *Physical Review B*, vol. 8, p. 2733–2755, Sep 1973.
- ¹¹³ T. Kaewmaraya, L. Vincent, and M. Amato, “Accurate estimation of band offsets in group iv polytype junctions: A first-principles study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, p. 5820–5828, Mar 2017.
- ¹¹⁴ L. Jia, W. Zheng, and F. Huang, “Vacuum-ultraviolet photodetectors,” *PhotonIX*, vol. 1, Nov 2020.
- ¹¹⁵ M. Lozac’h, V. Švrček, S. Askari, D. Mariotti, N. Ohashi, T. Koganezawa, T. Miyadera, and K. Matsubara, “Semiconducting silicon-tin alloy nanocrystals with direct bandgap behavior for photovoltaic devices,” *Materials Today Energy*, vol. 7, p. 87–97, Mar 2018.
- ¹¹⁶ D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- ¹¹⁷ J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- ¹¹⁸ K. Gawarecki, P. Scharoch, M. Wiśniewski, J. Ziembicki, H. S. Mączko, M. Gładysiewicz, and R. Kudrawiec, “Invariant expansion of the 30-band $k \cdot p$ model and its parameters for iii-v compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 105, p. 045202, Jan 2022.
- ¹¹⁹ A. Schleife, F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, “Branch-point energies and band discontinuities of iii-nitrides and iii-ii-oxides from quasiparticle band-structure calculations,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, Jan 2009.
- ¹²⁰ J. Tersoff, “Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, pp. 4874–4877, Oct 1984.
- ¹²¹ I. Akasaki, “Nobel lecture: Fascinated journeys into blue light,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 87, pp. 1119–1131, Oct 2015.
- ¹²² H. Amano, “Nobel lecture: Growth of gan on sapphire via low-temperature deposited buffer layer and realization of p -type gan by mg doping followed by low-energy electron beam irradiation,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 87, pp. 1133–1138, Oct 2015.
- ¹²³ S. Nakamura, “Nobel lecture: Background story of the invention of efficient blue ingan light emitting diodes,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 87, pp. 1139–1151, Oct 2015.
- ¹²⁴ M. H. Wong, S. Keller, S. Dasgupta, Nidhi, D. J. Denninghoff, S. Kolluri, D. F. Brown, J. Lu, N. A. Fichtenbaum, E. Ahmadi, U. Singiseti, and et al., “N-polar gan epitaxy and high electron mobility transistors,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 28, p. 074009, Jun 2013.
- ¹²⁵ Z. Yin and X. Tang, “A review of energy bandgap engineering in iii-v semiconductor alloys for mid-infrared laser applications,” *Solid-State Electronics*, vol. 51, p. 6–15, Jan 2007.
- ¹²⁶ A. E. Yachmenev, S. S. Pushkarev, R. R. Reznik, R. A. Khabibullin, and D. S. Ponomarev,

- “Arsenides-and related iii-v materials-based multilayered structures for terahertz applications: Various designs and growth technology,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 66, p. 100485, May 2020.
- ¹²⁷ J. Li, A. Aierken, Y. Liu, Y. Zhuang, X. Yang, J. H. Mo, R. K. Fan, Q. Y. Chen, S. Y. Zhang, Y. M. Huang, and et al., “A brief review of high efficiency iii-v solar cells for space application,” *Frontiers in Physics*, vol. 8, Feb 2021.
- ¹²⁸ R. Kudrawiec and D. Hommel, “Bandgap engineering in iii-nitrides with boron and group v elements: Toward applications in ultraviolet emitters,” *Applied Physics Reviews*, vol. 7, Dec 2020.
- ¹²⁹ K. M. Yu, S. V. Novikov, R. Broesler, I. N. Demchenko, J. D. Denlinger, Z. Liliental-Weber, F. Luckert, R. W. Martin, W. Walukiewicz, and C. T. Foxon, “Highly mismatched crystalline and amorphous gan1-xasx alloys in the whole composition range,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, Nov 2009.
- ¹³⁰ S. Novikov, C. Staddon, C. Foxon, K. Yu, R. Broesler, M. Hawkrigde, Z. Liliental-Weber, J. Denlinger, I. Demchenko, F. Luckert, and et al., “Growth by molecular beam epitaxy of amorphous and crystalline ganas alloys with band gaps from 3.4 to 0.8ev for solar energy conversion devices,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 323, p. 60–63, May 2011.
- ¹³¹ K. M. Yu, S. V. Novikov, M. Ting, W. L. Sarney, S. P. Svensson, M. Shaw, R. W. Martin, W. Walukiewicz, and C. T. Foxon, “Growth and characterization of highly mismatched gan1-xsbx alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, Sep 2014.
- ¹³² M. Henini, *Dilute nitride semiconductors*. Elsevier, 2005.
- ¹³³ J. S. Harris, R. Kudrawiec, H. B. Yuen, S. R. Bank, H. P. Bae, M. A. Wistey, D. Jackrel, E. R. Pickett, T. Sarmiento, L. L. Goddard, and et al., “Development of gainnassb alloys: Growth, band structure, optical properties and applications,” *physica status solidi (b)*, vol. 244, p. 2707–2729, Jul 2007.
- ¹³⁴ T.-Y. Seong, I.-T. Bae, C.-J. Choi, D. Y. Noh, Y. Zhao, and C. W. Tu, “Microstructures of gan1-xpx layers grown on (0001)gan substrates by gas source molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 3192–3197, Mar 1999.
- ¹³⁵ C. Foxon, S. Novikov, T. Li, R. Champion, A. Winser, I. Harrison, M. Kappers, and C. Humphreys, “Arsenic incorporation in gan during growth by molecular beam epitaxy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 251, p. 510–514, Apr 2003.
- ¹³⁶ S. V. Novikov, K. M. Yu, A. X. Levander, Z. Liliental-Weber, R. dos Reis, A. J. Kent, A. Tseng, O. D. Dubon, J. Wu, J. Denlinger, and et al., “Molecular beam epitaxy of gan1-xbix alloys with high bismuth content,” *physica status solidi (a)*, vol. 209, p. 419–423, Jan 2012.
- ¹³⁷ K. M. Yu, W. L. Sarney, S. V. Novikov, D. Detert, R. Zhao, J. D. Denlinger, S. P. Svensson, O. D. Dubon, W. Walukiewicz, and C. T. Foxon, “Highly mismatched n-rich gan1-xsbx films grown by low temperature molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, Mar 2013.
- ¹³⁸ K. M. Yu, W. L. Sarney, S. V. Novikov, N. Segercrantz, M. Ting, M. Shaw, S. P. Svensson, R. W. Martin, W. Walukiewicz, and C. T. Foxon, “Highly mismatched gan1-xsbxalloys: Synthesis, structure and electronic properties,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, p. 083001, Jun 2016.

- ¹³⁹ W. Olszewski, D. Majchrzak, M. Grodzicki, J. Serafińczuk, S. Gorantla, D. Pucicki, P. P. Michałowski, R. Kudrawiec, and D. Hommel, “Monocrystalline gan diluted with up to 7
- ¹⁴⁰ W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, “Band anticrossing in gainnas alloys,” *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 1221–1224, Feb 1999.
- ¹⁴¹ J. Wu, W. Shan, and W. Walukiewicz, “Band anticrossing in highly mismatched iii v semiconductor alloys,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, p. 860–869, Jul 2002.
- ¹⁴² I. A. Buyanova, M. Izadifard, A. Kasic, H. Arwin, W. M. Chen, H. P. Xin, Y. G. Hong, and C. W. Tu, “Analysis of band anticrossing in $\text{Gan}_x\text{P}_{1-x}$ alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 085209, Aug 2004.
- ¹⁴³ T. D. Veal, L. F. Piper, P. H. Jefferson, I. Mahboob, C. F. McConville, M. Merrick, T. J. Hosea, B. N. Murdin, and M. Hopkinson, “Photoluminescence spectroscopy of bandgap reduction in dilute innas alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, Oct 2005.
- ¹⁴⁴ P. H. Jefferson, T. D. Veal, L. F. Piper, B. R. Bennett, C. F. McConville, B. N. Murdin, L. Buckle, G. W. Smith, and T. Ashley, “Band anticrossing in ganxs_{1-x} ,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, Sep 2006.
- ¹⁴⁵ R. Kudrawiec, A. V. Luce, M. Gladysiewicz, M. Ting, Y. J. Kuang, C. W. Tu, O. D. Dubon, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, “Electronic band structure of $\text{gan}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$ highly mismatched alloys: Suitability for intermediate-band solar cells,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 1, p. 034007, Apr 2014.
- ¹⁴⁶ J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. D. Denlinger, W. Shan, J. W. Ager, A. Kimura, H. F. Tang, and T. F. Kuech, “Valence band hybridization in N-rich $\text{gan}_{1-x}\text{As}_x$ alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 115214, Sep 2004.
- ¹⁴⁷ P. R. Kent and A. Zunger, “Theory of electronic structure evolution in gaAs and gapn alloys,” *Physical Review B*, vol. 64, Aug 2001.
- ¹⁴⁸ P. R. Kent, L. Bellaiche, and A. Zunger, “Pseudopotential theory of dilute iii v nitrides,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, p. 851–859, Jul 2002.
- ¹⁴⁹ D. Borovac, C.-K. Tan, and N. Tansu, “First-principle study of the optical properties of dilute-p $\text{gan}_{1-x}\text{P}_x$ alloys,” *Scientific Reports*, vol. 8, Apr 2018.
- ¹⁵⁰ J. C. Goodrich, D. Borovac, C.-K. Tan, and N. Tansu, “Band anti-crossing model in dilute-as ganAs alloys,” *Scientific Reports*, vol. 9, Mar 2019.
- ¹⁵¹ M. P. Polak, R. Kudrawiec, and O. Rubel, “Electronic band structure of nitrogen diluted $\text{ga}(\text{pasn})$: Formation of the intermediate band, direct and indirect optical transitions, and localization of states,” *Journal of Applied Physics*, vol. 126, Nov 2019.
- ¹⁵² M. P. Polak, P. Scharoch, and R. Kudrawiec, “The effect of isovalent doping on the electronic band structure of group iv semiconductors,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 54, p. 085102, Dec 2020.
- ¹⁵³ E. Zdanowicz, P. Ciechanowicz, K. Opolczynska, D. Majchrzak, J.-G. Rousset, E. Piskorska-Hommel, M. Grodzicki, K. Komorowska, J. Serafinczuk, D. Hommel, and et al., “As-related stability of the band gap temperature dependence in n-rich ganAs ,” *Applied Physics Letters*, vol. 115, Aug 2019.

- ¹⁵⁴ V. Popescu and A. Zunger, “Extracting e versus k effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 085201, Feb 2012.
- ¹⁵⁵ A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.-Q. Chen, and Z.-K. Liu, “Efficient stochastic generation of special quasirandom structures,” *Calphad*, vol. 42, pp. 13–18, 2013.
- ¹⁵⁶ A. van de Walle, M. Asta, and G. Ceder, “The alloy theoretic automated toolkit: A user guide,” *Calphad*, vol. 26, no. 4, pp. 539–553, 2002.
- ¹⁵⁷ P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, “Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 16223–16233, Jun 1994.
- ¹⁵⁸ “Vasbandunfolding.” <https://github.com/QijingZheng/VaspBandUnfolding>.