



Politechnika Wroclawska

Badania 'ab initio' wybranych własności strukturalnych i elektronowych azotków metali z grupy III

Dr inż. Paweł Scharoch

Instytut Fizyki Politechniki Wroclawskiej



Plan

1. Azotki metali z grupy III - podstawowe własności
2. Stopy azotków - możliwość regulowania parametrów sieci i struktury elektronowej
3. Znane problemy → tematyka badań
4. Modelowanie *ab initio*
5. Przykłady wyników obliczeń *ab initio*
6. Prace własne - wyniki i projekty



Azotki metali z grupy III

Main-Group Elements

1 IA

2 IIA

13 IIIA 14 IVA 15 VA 16 VIA 17 VIIA 18 VIIIA

Transition Metals

9 VIIIB 10 IB 12 IIB

Inner-Transition Metals

*Lanthanides

**Actinides

Legend: Metal (blue), Metalloid (green), Nonmetal (yellow)

1	1 H 1.00794	2 He 4.002602	Transition Metals										5 B 10.811	6 C 12.0107	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984032	10 Ne 20.1797
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012182	Transition Metals										13 Al 26.981538	14 Si 28.0855	15 P 30.973761	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
3	11 Na 22.989770	12 Mg 24.3050	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10	11 IB	12 IIB	13 Al 26.981538	14 Si 28.0855	15 P 30.973761	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955910	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938049	26 Fe 55.845	27 Co 58.933200	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.92160	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90550	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.60	53 I 126.90447	54 Xe 131.293
6	55 Cs 132.90545	56 Ba 137.327	57 La* 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.96655	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98038	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac** (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Uun (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)	114 Uuq (289)		116 Uuh (292)			
			Inner-Transition Metals															
			58 Ce 140.116	59 Pr 140.90765	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92534	66 Dy 162.500	67 Ho 164.93032	68 Er 167.259	69 Tm 168.93421	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967		
			90 Th 232.0381	91 Pa 231.03588	92 U 238.02891	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)		

AlN

GaN

InN



Konfiguracje elektronowe

Al(13): -> [Ne].3s².3p¹

Ga(31): -> [Ar].3d¹⁰.4s².4p¹

In(49): -> [Kr].4d¹⁰.5s².5p¹

N(7): -> [He].2s².2p³



Promienie i masy atomowe (empiryczne)

Al(13): 1.25 Å, 26.98 amu

Ga(31): 1.30 Å, 69.72 amu

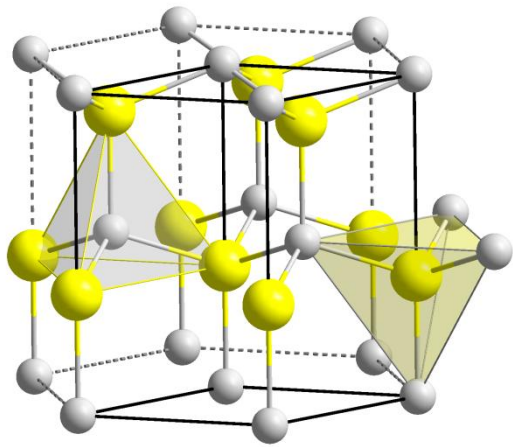
In(49): 1.55 Å, 114.82 amu

N(7): 0.65 Å, 14.01 amu

H: 0.25 Å, 1.01 amu

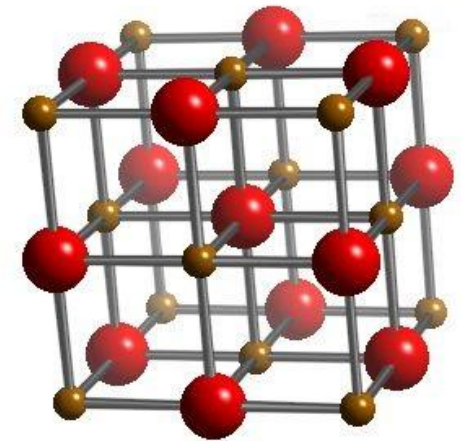
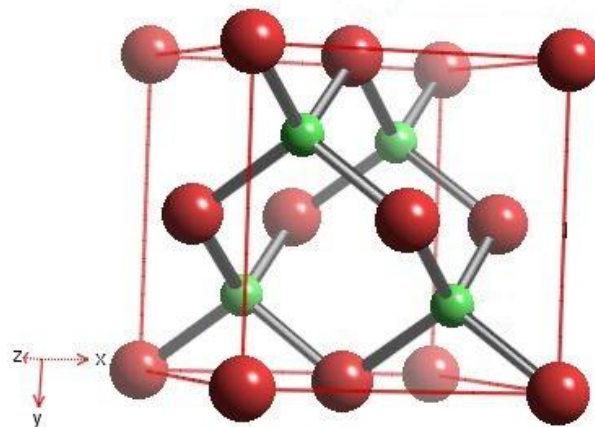


Struktura geometryczna



Wurtzite

Zincblende



Rocksalt



Struktura elektronowa

TABLE I. The calculated (LDA+C) band gaps in comparison to experimental values and other theoretical results for the binary compounds.

$v \rightarrow c$	LDA+C	Experiment	Other calculations
InN			
$\Gamma_6-\Gamma_1$	0.69	0.65, ^a 0.63, ^b 0.69 ^{c,d}	0.75, ^e 0.69, ^f 0.72, ^g 1.04, ^h 0.65 ⁱ
$\Gamma_5-\Gamma_6$	9.14	8.8, ^j 8.9 ^k	10.16, ^l 8.66 ⁱ
M_4-M_1	5.11	5.35, ^m 5.38 ^m	5.64, ^e 5.96, ^g 6.56, ^h 5.46 ⁱ
L_1-L_1	5.82	6.05 ^m	6.09, ^e 6.00, ^h 5.87 ⁱ
M_3-M_3	8.16	7.87, ^m 7.63 ^m	7.94, ^e 7.34, ^g 7.84, ^h 7.78 ⁱ
M_4-M_3	7.52	7.3 ^j	6.71 ^l
GaN			
$\Gamma_6-\Gamma_1$	3.56	3.44, ⁿ 3.50 ⁿ	3.47, ^l 3.5, ^o 3.24 ^f
K_3-K_2	9.67	9.0 ⁿ	8.54, ^l 9.8 ^o
M_4-M_1	7.44	7.0 ⁿ	6.07, ^l 7.6 ^o
M_4-M_1	7.48	7.05 ^j	7.68, ^l 8.5 ^o
AlN			
$\Gamma_6-\Gamma_1$	6.00	6.1 ^p	6.47, ^f 6.11, ^l 5.8, ^o 6.76 ^h
$\Gamma_5-\Gamma_3$	8.47	8.02 ^q	8.95, ^l 9.4 ^o
$\Gamma_5-\Gamma_6$	12.37	14.00 ^q	12.99, ^l 14.0 ^o
H_3-H_3	9.32	10.39 ^q	10.10, ^l 10.5 ^o

InN: $\lambda=1910\text{nm}$

GaN: $\lambda=355\text{nm}$

AlN: $\lambda=200\text{nm}$

I.Gorczyca, et al. Phys Rev B 80, 075202 (2009)



Stopy: regulowanie E_g i stałych sieci

InN \rightarrow GaN \rightarrow AlN - rosnąca przerwa energetyczna

AlN \rightarrow GaN \rightarrow InN - rosnące stałe sieci

Sterowanie przerwą energetyczną

$x(\text{InN}) + (1-x)\text{GaN} \rightarrow \text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$: $E_g = 0.65 - 3.44\text{eV}$, $\lambda = 1910 - 355\text{nm}$

$x(\text{InN}) + (1-x)\text{AlN} \rightarrow \text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$: $E_g = 0.65 - 6.10\text{eV}$, $\lambda = 1910 - 200\text{nm}$

$x(\text{GaN}) + (1-x)\text{AlN} \rightarrow \text{Ga}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$: $E_g = 3.44 - 6.10\text{eV}$, $\lambda = 355 - 200\text{nm}$

Sterowanie przerwą energetyczną i stałą sieci

$x(\text{InN}) + y(\text{GaN}) + (1-x-y)\text{AlN} \rightarrow \text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{(1-x-y)}\text{N}$



Zastosowania: heterostruktury

(Warstwy epitaksjalne, kropki, druty, kreski kwantowe)

Dodatkowe efekty:

Naprężenia (izotropowe, jedno- i dwu-osiowe)

Zjawiska piezoelektryczne



Problemy

- przerwa energetyczna (E_g) zmienia się nieliniowo ze składem, nawet w sytuacji jednorodnej mieszaniny („ E_g bowing”)
- E_g silnie zależy od konfiguracji jonów (przy zadanym składzie)
- E_g zależy od naprężeń
- E_g zależy od wbudowanego pola elektrycznego (efekt piezoelektryczny)

-
- skład, struktura i konfiguracja jonów -> naprężenia
 - naprężenia, skład -> struktura, konfiguracja jonów, wbudowane pole elektryczne
 - wpływ temperatury (?)



Przykład: „bowing” przerwy energetycznej

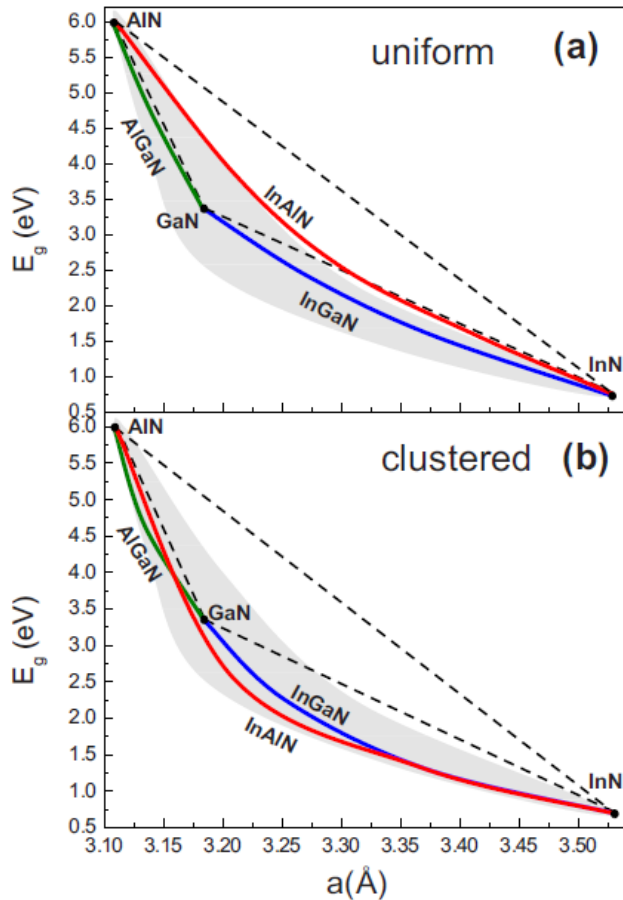


FIG. 1. (Color online) Energy gaps of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ as functions of lattice parameter, a , for a uniform (a) and clustered (b) distribution of cations. The triangle formed by dashed lines corresponds to a linear approximation of the relation between band gaps and lattice parameters. The shaded area covers the region where the experimental points are lying.



Czego oczekujemy od metod *ab initio* ? „Predictive power”

Wpływ konfiguracji jonów na:

- parametry sieciowe
- strukturę elektronową (E_g)
- własności elastyczne
- potencjały deformacyjne (wpływ naprężeń izotropowych oraz dwu- i jedno-osiowych na strukturę pasmową)

Jak konfiguracja jonów zależy od:

- składu
- temperatury
- naprężeń

W perspektywie: własności dielektryczne i efekty piezoelektryczne



Obliczenia *ab initio*

- Teoria funkcyjonału gęstości (DFT)
- Przybliżenia LDA/GGA dla funkcyjonału korelacji-wymiany
- Pseudopotencjały ('norm conserving', 'optimized', PAW)
- Programy: ATOMPAW, OPIUM, FHIPP, ABINIT



Przykłady obliczeń *ab initio*: E_g

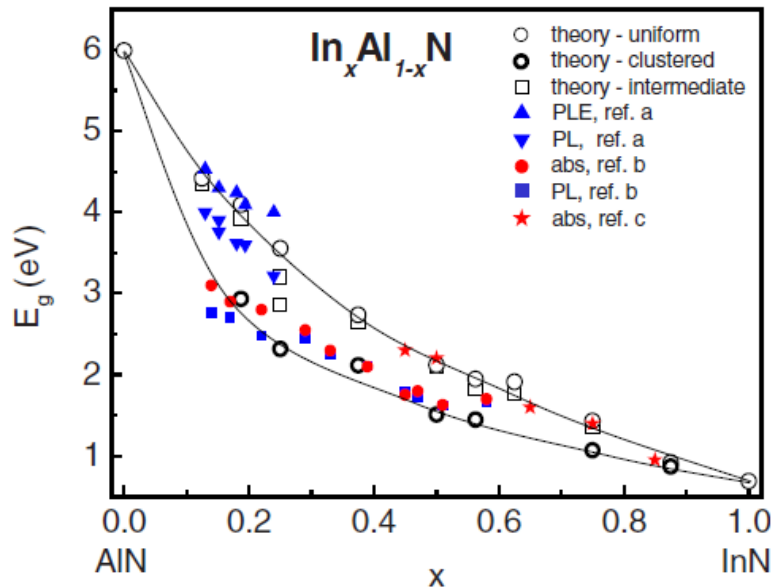
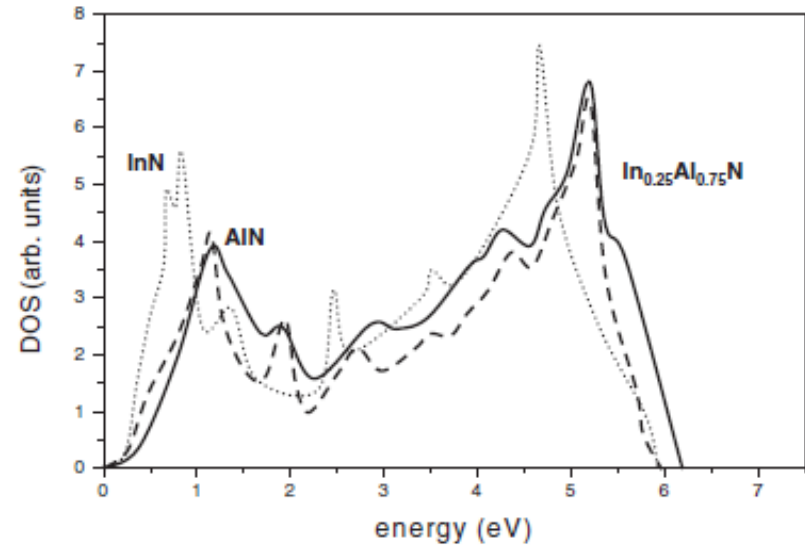
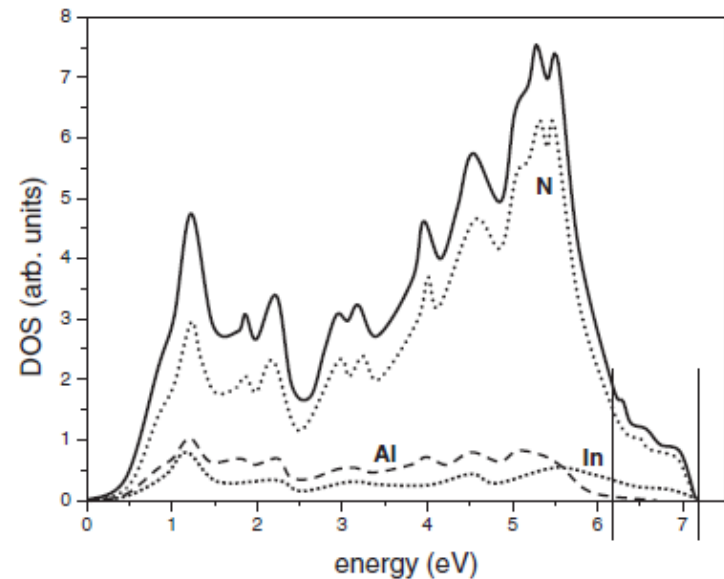


FIG. 2. (Color online) Energy gap of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ as a function of composition x . Calculations (open circles) are shown for both the uniform (thin circles), most clustered (thick circles), and some intermediate In distribution models (squares). Solid lines are spline fits to the calculated values (uniform and most clustered cases). Measured optical energy gaps of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ are also marked from a: Ref. 9, b: Ref. 49, and c: Ref. 50.

Uniform



Clustered



Obliczenia E_g cd...

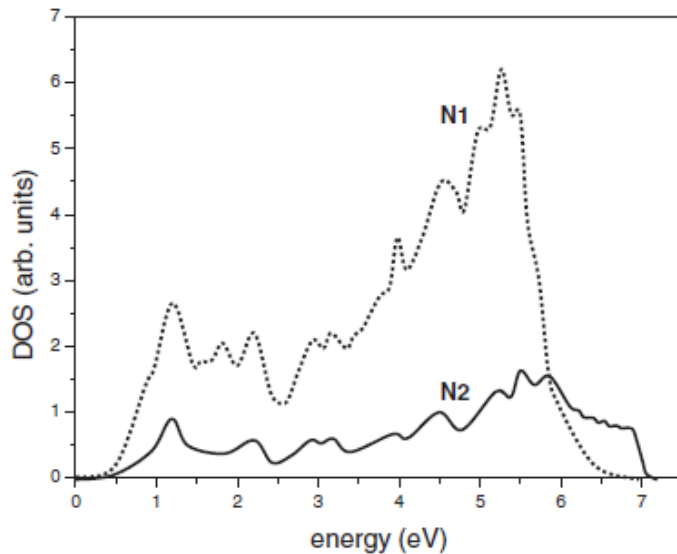


FIG. 6. Partial nitrogen band density of states for $\text{In}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ for the same case as in Fig. 5; however, it is further decomposed into In nearest neighbors N2 (solid line) and other nitrogen N1 (dotted line) contributions.

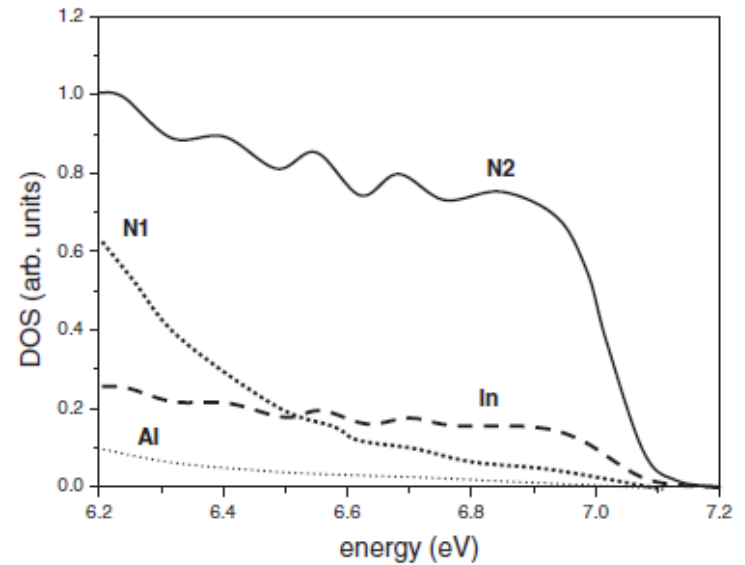
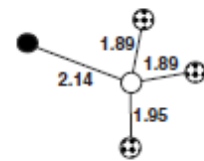


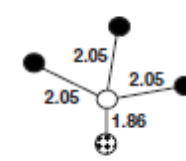
FIG. 7. Same as Figs. 5 and 6, but enlarged around the valence-band top.



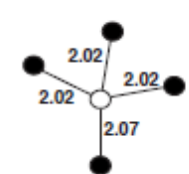
$\text{In}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ uniform



$\text{In}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ case 1



$\text{In}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ case 2



I.Gorczyca, S.P.Łepkowski, T.Suski, N.E. Christensen, A.Svane. *Phys Rev B* **80**, 075202 (2009)

Hybrydyzacja In(p,d) z N2(p)



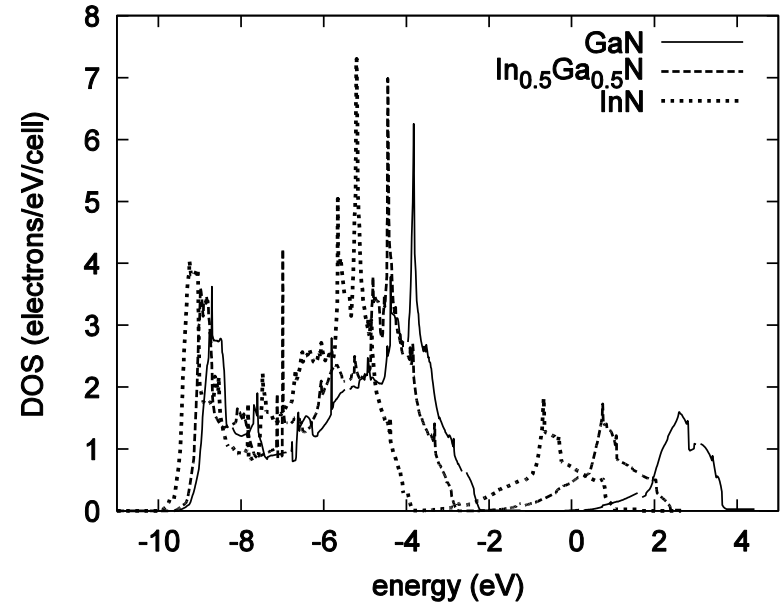
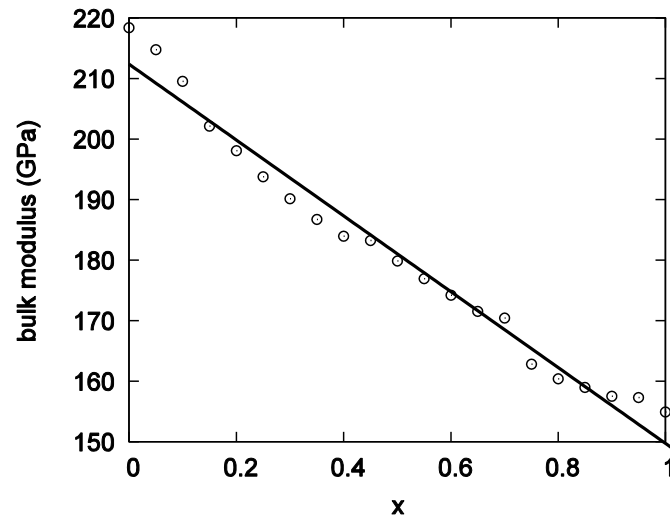
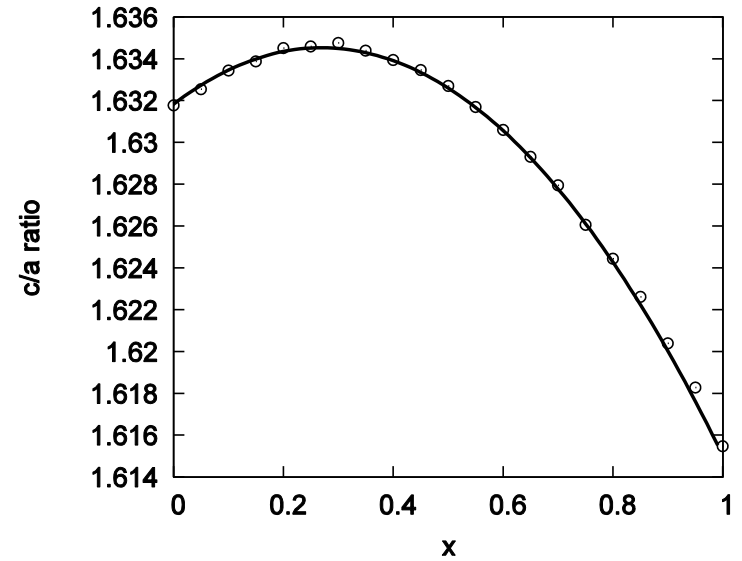
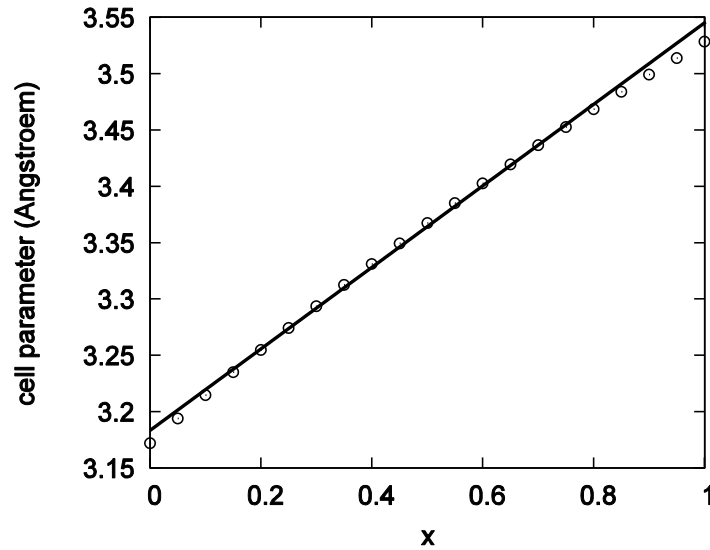
Prace własne (projekty)

- Reprezentacje/funkcjonały-testy: pseudopotencjały, PAW
- $\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$: segregacja Indu wpływ naprężeń i temperatury (dynamika/termodynamika)
- $\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$: obliczenia superkomórkowe; wpływ konfiguracji jonów na własności strukturalne i elektronowe; wpływ naprężeń izotropowych oraz dwuosiowych na strukturę elektronową.
- $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$: *Coherent Potential Approximation (CPA)*; własności strukturalne i elektronowe w funkcji składu; potencjały deformacyjne.

Współpraca: dr Jerzy Peisert, mgr Maciej Winiarski, Paweł Szczepkowski (praca mgr), Krzysztof Kołodziejcki (praca mgr), Jakub Nowak (praca mgr), Albert Ratajczak (student III rok)



InGaN - CPA (Coherent Potential Approximation)



Obliczenia: mgr Maciej Winiarski



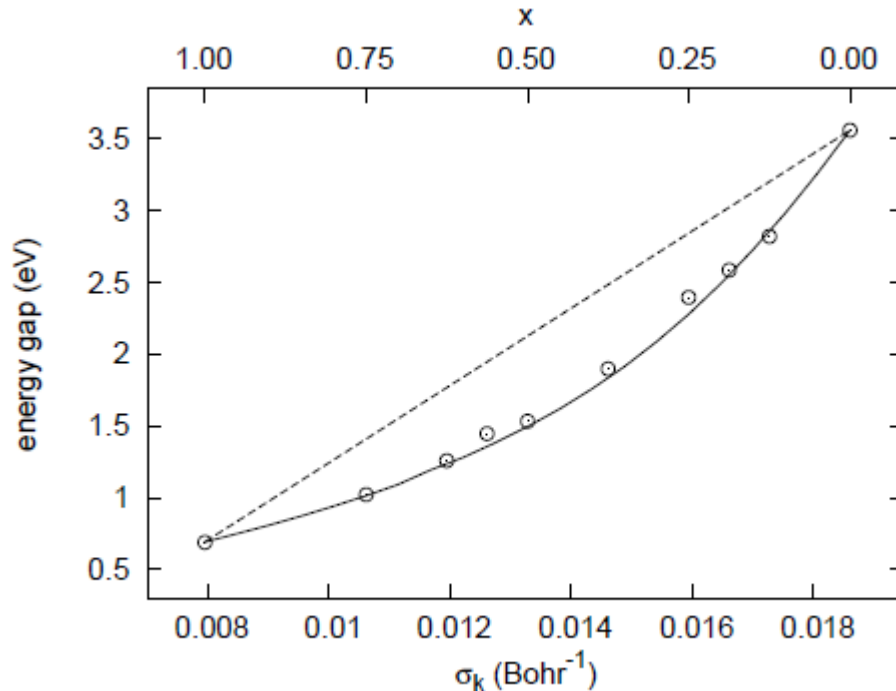
„Problem przerwy energetycznej” w obliczeniach *ab initio*

- Funkcjonały XC **LDA/GGA** - zaniżona wartość E_g
- Funkcjonały XC **HF** - zawyżona wartość E_g
- **EXX, GW** - dobra przerwa, ale bardzo kosztowne obliczenia
- Modyfikowane funkcjonały (**LDA+C, MBJLDA**) - parametry empiryczne, trudno dostępne



„Problem przerwy energetycznej” - metoda Δ (EIG)

„Bowing” przerwy energetycznej, InGaN (CPA)



...cd: dE_g/dp ,
potencjały
deformacyjne

P.Scharoch, M.Winiarski, *The effect of the electron localization in the DFT/LDA based calculations of band-gap* - to be published



InAlN - obliczenia superkomórkowe

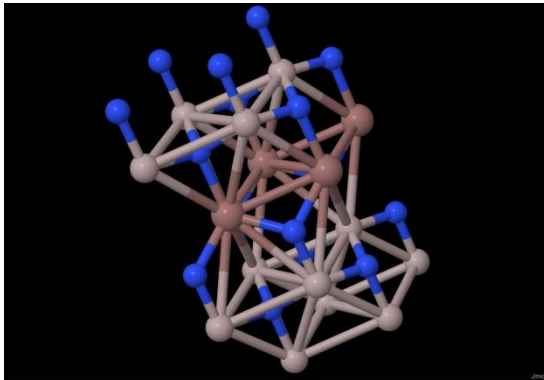
- Superkomórka 32-atomowa (struktura WZ)
- 16 atomów N
- 16 atomów metalu
- Np. $\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$, $x=0.25$: 4 atomy In, 12 atomów Al -> 1560 konfiguracji !



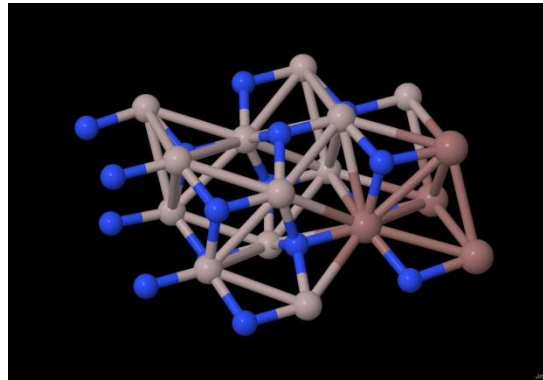
$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ - przykłady konfiguracji (spośród 1560)

$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$; $x=0.25$

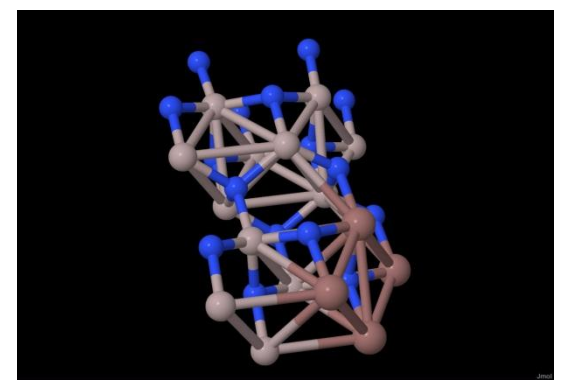
plane1



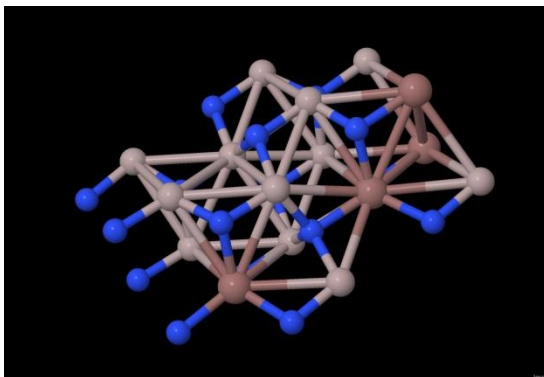
octaedr



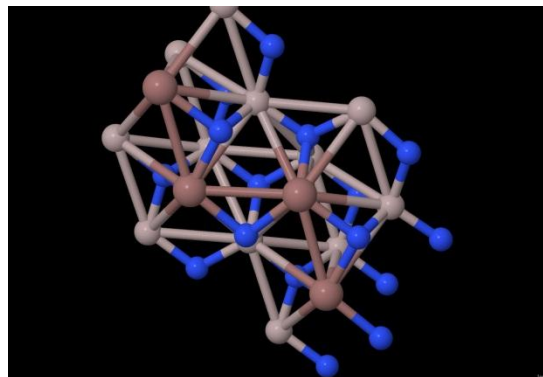
plane2



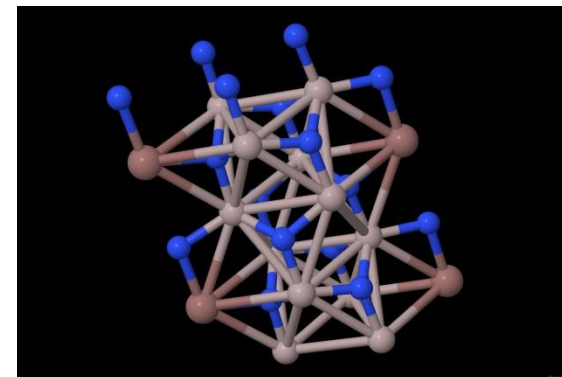
random



wire



maxdistance





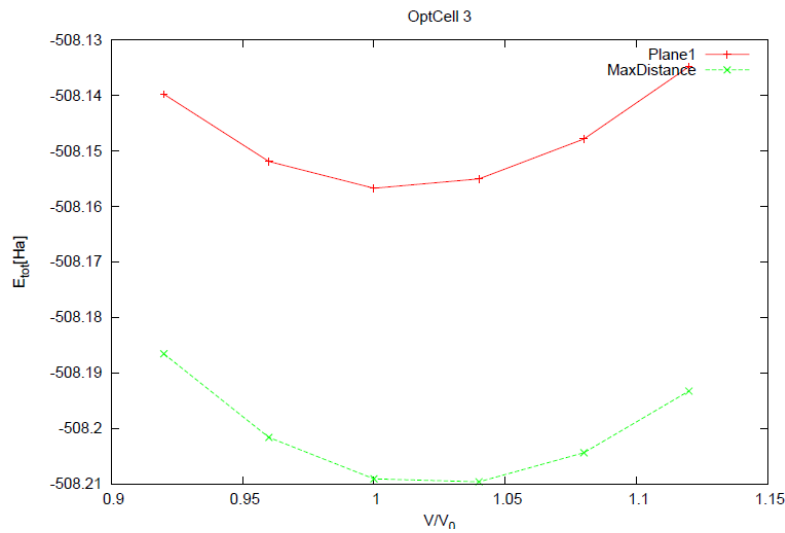
$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ - obliczenia superkomórkowe

	a1	a2	c		Etot	Eg (Hartree)	Eg (eV)	Par rozpr.
plane1	1.1879E+01	1.1879E+01	1.9479E+01	Bohr	-5.1135816E+02	0.05564	1.51	5.93973
octaedr	1.1932E+01	1.1932E+01	1.9297E+01	Bohr	-5.1137464E+02	0.07666	2.08	6.02119
plane2	1.1877E+01	1.1973E+01	1.9241E+01	Bohr	-5.1138075E+02	0.07850	2.14	6.04696
random	1.1968E+01	1.1968E+01	1.9184E+01	Bohr	-5.1139640E+02	0.08930	2.43	6.58933
maxmax	1.1931E+01	1.1983E+01	1.9129E+01	Bohr	-5.1141368E+02	0.10297	2.80	7.23196
wire	1.1931E+01	1.1931E+01	1.9129E+01	Bohr	-5.1141369E+02	0.10296	2.80	7.23203
maxdistance	1.1893E+01	1.1893E+01	1.9295E+01	Bohr	-5.1143437E+02	0.11336	3.08	8.39174

- Preferowany stan maksymalnego rozproszenia Indu !
- Silna zależność E_g od stanu rozproszenia

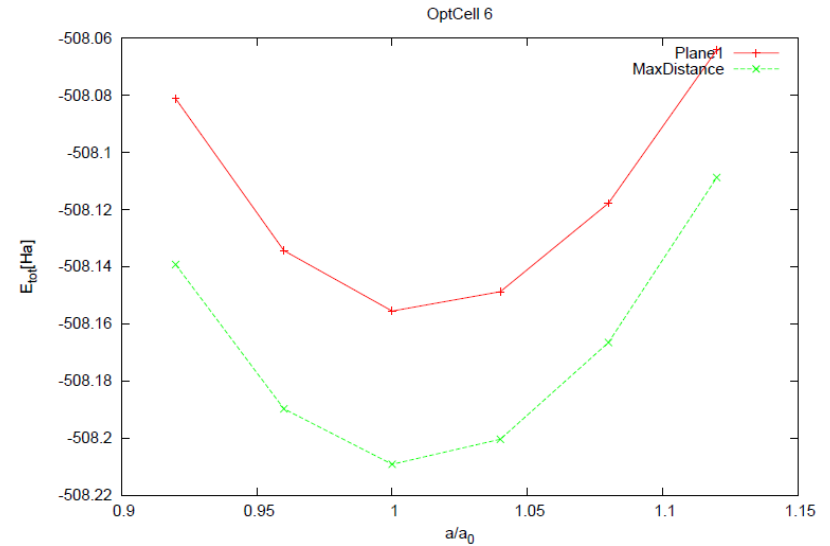


$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ - wpływ naprężeń na konfigurację In

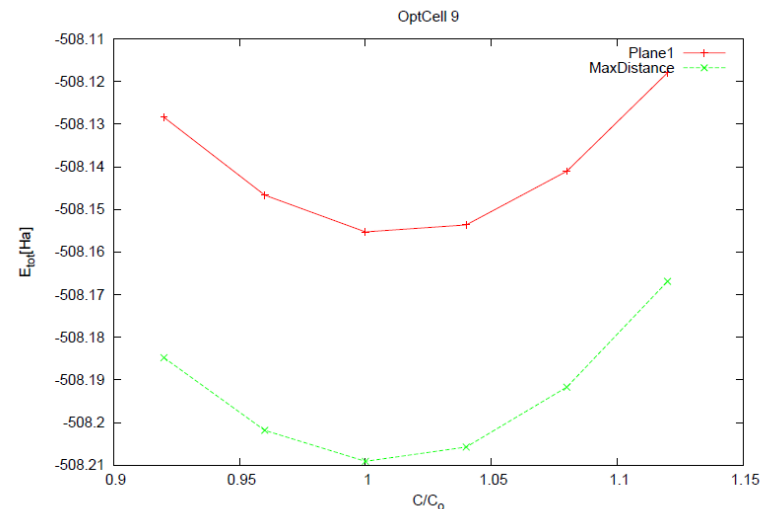


izotropowe

P. Szczepkowski -
praca magisterska



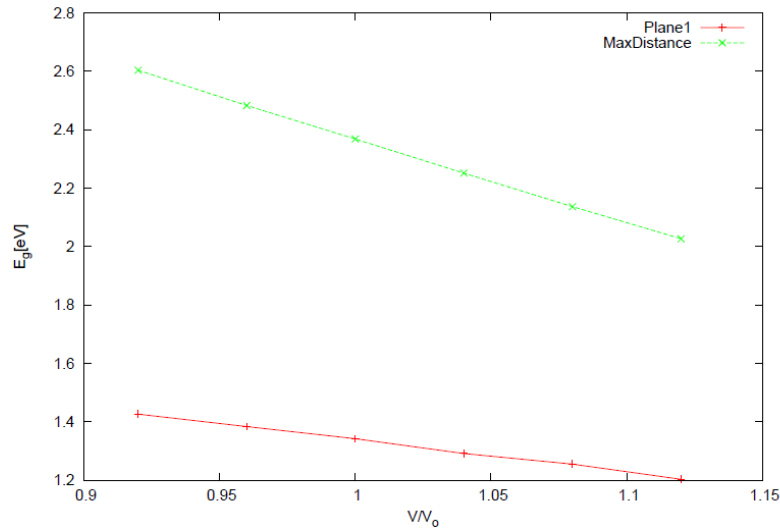
dwuosiowe



jednoosiowe

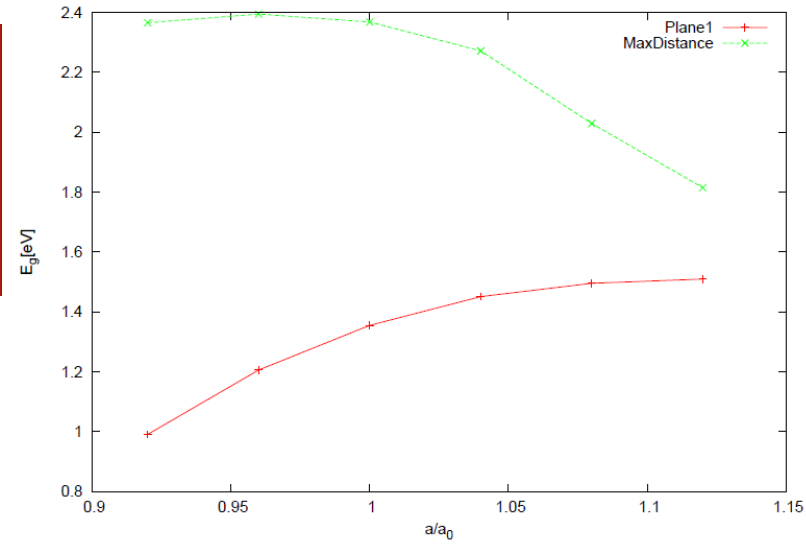


$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ - wpływ naprężeń na przerwę energetyczną

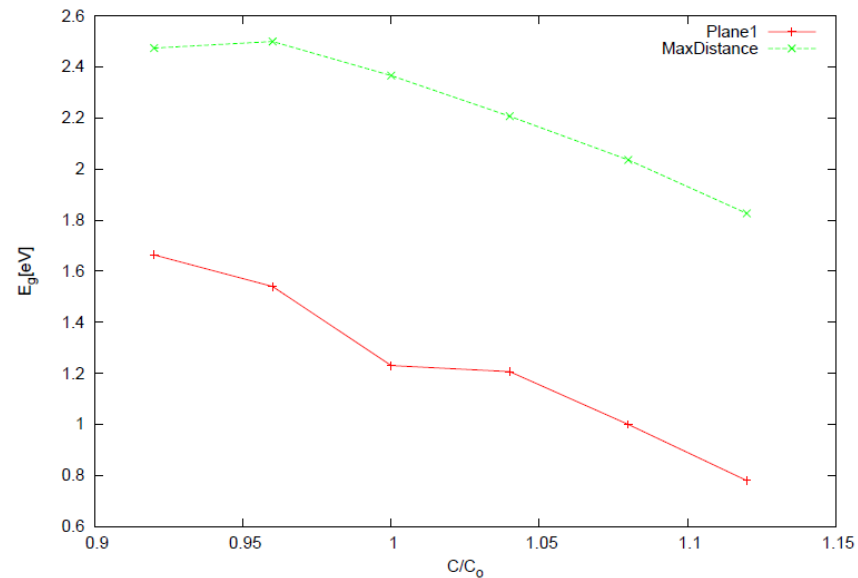


izotropowe

P. Szczepkowski -
praca magisterska



dwuosiowe



jednoosiowe



$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ - przyczyna segregacji In (?)

- Hipoteza - entropia wibracyjna odpowiedzialna za segregację
- Konieczna analiza termodynamiki układu
- Przestrzeń konfiguracyjna (już bardzo ograniczona przez komórkę 32-atomową): 1560 stanów + stany wibracyjne !
- Obliczenia -> ponad 2 lata CPU !
- !!! Obliczenia z zasad pierwszych niewykonalne !!!



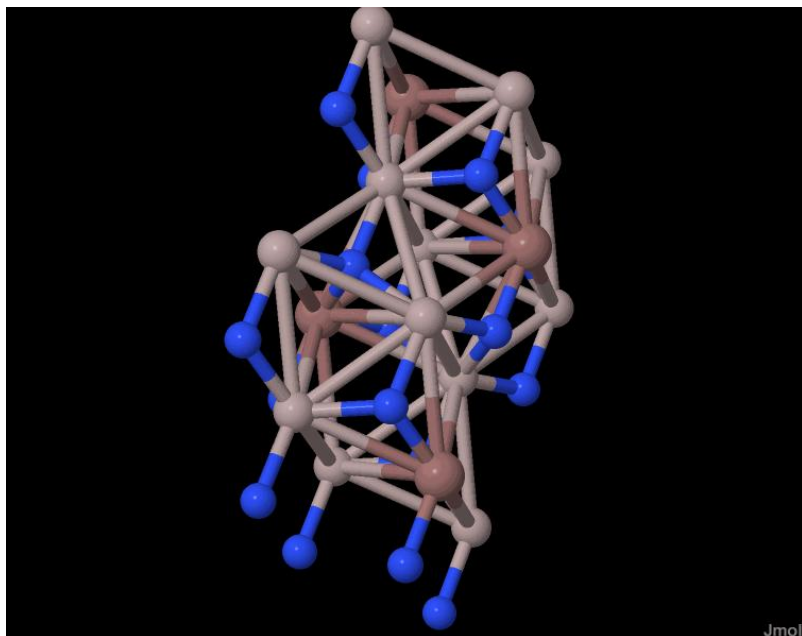
$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ - przyczyna segregacji In - podejście uproszczone

- Parametr rozproszenia - dla N atomów In w superkomórce: odległość do (N-1) atomów In, uśredniona po wszystkich atomach In w superkomórce.
- Może pełnić rolę parametru porządku przy analizie termodynamiki
- Analiza termodynamiki ograniczona tylko do stanów maksymalnego rozproszenia i maksymalnego skupienia

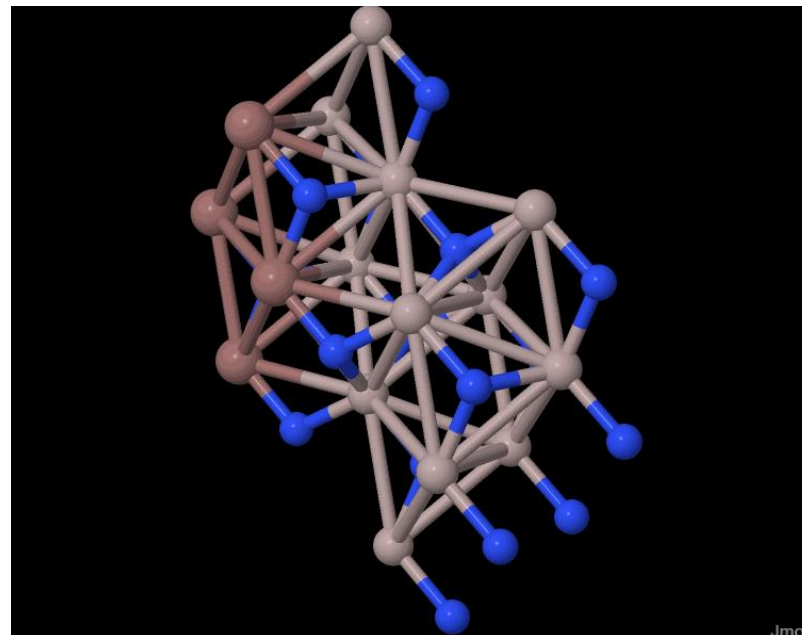


$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$, $x=0.25$ - stany największego skupienia i największego rozproszenia In

„dispersed”



„clustered”



Program (p. Albert Ratajczak)



$\text{In}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ - przyczyna segregacji In - strategia obliczeń *ab initio*

- Obliczenia energii swobodnej w funkcji temperatury tylko dla stanów maksymalnego rozproszenia i maksymalnego skupienia
- Stany wibracyjne tylko w punkcie Γ BZ
- Punkt przecięcia energii swobodnych - granica obszarów różnych preferencji
- Możliwość łatwego włączenia naprężeń
- Różne stopy, różne składy

p. Jakub Nowak - *praca magisterska*



The END

Dziękuję za uwagę

