

А.В. ЗІНОВЧУК, Є.О. СЕВОСТЬЯНОВ

Житомирський державний університет ім. Івана Франка

(Вул. Велика Бердичівська, 40, Житомир 10008; e-mail: zinovchuk.a@zu.edu.ua)

ВПЛИВ НЕВПОРЯДКОВАНОЇ АТОМНОЇ СТРУКТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ОЖЕ-РЕКОМБІНАЦІЇ В InGaN СПОЛУКАХ *p*-ТИПУ

УДК 546.711.49

Було досліджено вплив атомної неупорядкованості на швидкість оже-рекомбінації в p -InGaN сполуках. Моделювання неупорядкованості виконувалося за допомогою $4 \times 4 \times 4$ надкомірки, в якій In та Ga атоми випадковим чином розміщувалися по вузлах, забезпечуючи необхідний стехіометричний склад сполуки. Порівняння швидкості оже-рекомбінації, розрахованої в межах апроксимації надкомірки та апроксимації віртуального кристала, показує, що велика кількість дозволених міжзонних оже-переходів, спричинених атомною неупорядкованістю, значно підвищує швидкість рекомбінації в широкозонних InGaN сполуках p -типу.

Ключові слова: InGaN сполуки, атомна неупорядкованість, оже-рекомбінація, надкомірка.

1. Вступ

Сполуки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ знаходять широке використання в ролі випромінюючих елементів світлодіодів та лазерів видимого та ультрафіолетового діапазону [1]. Це зумовлюється їх властивістю змінювати ширину забороненої зони в межах майже всього видимого діапазону шляхом зміни їх стехіометричного складу (x). Внутрішня квантова ефективність випромінюючих приладів визначається швидкостями випромінювальних та безвипромінювальних рекомбінаційних процесів електронів та дірок. Результати експериментальних досліджень показали, що зниження ефективності світлодіодів на основі $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ може бути пов'язане з активацією безвипромінювальної оже-рекомбінації [2, 3]. Це процес, в якому енергія від рекомбінації електрона і дірки передається другому електрону або дірці, що переходить у високоенергетичний стан зони провідності або валентної зони. Декілька теоретичних робіт по розрахунку швидкості оже-процесів в нітридах було проведено

до цього часу. Було показано, що швидкість прямої оже-рекомбінації є дуже малою, щоб впливати на ефективність роботи випромінюючих приладів [4, 5]. У зв'язку з цим, подальші зусилля були спрямовані на дослідження непрямих механізмів оже-рекомбінації. Наприклад, розрахунок, проведений в роботах [6, 7], показує, що швидкість прямої оже-рекомбінації за участю фононів вже є достатньо високою. Іншим видом непрямого процесу є рекомбінація за участю розсіяння на неупорядкованостях сполук. В результаті вирощування $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ сполуки, частина атомів Ga замінюється атомами In для забезпечення необхідного стехіометричного складу. При цьому, положення заміненних атомів в сполуці можна вважати майже випадковим. В результаті, на відміну від бінарних сполук InN та GaN, в потрійних сполуках втрачається трансляційна періодичність розташування атомів. Це, в свою чергу, призводить до виникнення випадкових флуктуацій кристалічного потенціалу, що породжують додатковий механізм розсіяння вільних носіїв заряду. Всі, згадані вище, розрахунки швидкості оже-рекомбінації в нітридних

© А.В. ЗІНОВЧУК, Є.О. СЕВОСТЬЯНОВ, 2020

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2020. Т. 65, № 2

сполуках проводилися в апроксимації віртуального кристала, яка не враховує ефекти неупорядкованості на енергетичну зонну структуру і хвильові функції вільних носіїв заряду. На сьогодні відомі лише дві роботи, в яких проводиться чисельна оцінка впливу неупорядкованостей на швидкість оже-рекомбінації в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ сполуках [8,9]. В роботі [8] використовувалась спеціальна квазівипадкова 32-атомна $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ структура для моделювання потрійних нітридних сполук довільного стехіометричного складу. В роботі [9] використовувався більш загальний підхід, в якому кожна сполука моделювалася за допомогою великої надкомірки з випадковим розподілом атомів. Однак, автори роботи [9] обмежилися лише аналізом сполук n -типу. Тому, метою даної роботи є дослідження впливу неупорядкованої атомної структури p - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ сполук з кристалічною ґраткою типу вюрциту на швидкість оже-рекомбінації. Для моделювання ефектів неупорядкованості нами була використана $4 \times 4 \times 4$ надкомірка з 256 атомами. Швидкість рекомбінації розраховувалась на основі зонної структури та хвильових функцій вільних носіїв заряду, отриманих методом емпіричного псевдопотенціалу. Ми показали, що вплив атомної неупорядкованості на швидкість оже-рекомбінації в нітридних сполуках p -типу є більшим, ніж у сполуках n -типу. Це зумовлюється зростанням кількості дозволених міжзонних оже-переходів дірок у валентних зонах, спричинених атомною неупорядкованістю. В широкозонних p - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ сполуках коефіцієнт оже-рекомбінації знаходиться в межах $2,0 \times 10^{-32} - 1,0 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$.

2. Теоретична модель

Одним із поширених методів теоретичного дослідження неупорядкованих сполук є метод надкомірки [10]. Надкомірка утворюється шляхом декілька кратного паралельного перенесення елементарної комірки вздовж базисних векторів. Для моделювання неупорядкованих сполук, вузли надкомірки випадковим чином заповнюються атомами певного виду. Чим більша є надкомірка, тим більш адекватно вона описує властивості реальної сполуки. Однак, занадто велика надкомірка призводить до надскладних довготривалих обчислень внаслідок великої кількості атомів. Зважаючи на доступні нам комп'ютерні потужності, найбільш опти-

мальним вибором в нашому випадку є $4 \times 4 \times 4$ надкомірка, що вміщує 256 атоми. Катіонні вузли надкомірки заповнювалися In та Ga атоми шляхом випадкової процедури так, щоб забезпечити необхідну стехіометрію p - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ сполуки. Постійні кристалічної ґратки типу вюрциту приймалися рівними $a = 3,189 \text{ \AA}$ і $c = 5,185 \text{ \AA}$ для GaN та $a = 3,544 \text{ \AA}$ і $c = 5,718 \text{ \AA}$ для InN.

Енергетична зонна структура та хвильові функції носіїв заряду $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ сполук розраховувались методом емпіричного псевдопотенціалу, який успішно використовувався для бінарних GaN та InN [11]. Базисний набір для псевдопотенціального розрахунку складався з 12483 плоских хвиль. Така велика кількість плоских хвиль, з одного боку, необхідна для забезпечення збіжності власних значень псевдопотенціального гамільтоніана, з другого боку, значно ускладнює процес діагоналізації гамільтоніана для відшукування цих значень. Більше того, для розрахунку швидкості оже-рекомбінації діагоналізацію псевдопотенціального гамільтоніана необхідно провести для досить великої кількості k -точок зони Бріллюена. Традиційні методи діагоналізації не здатні справитися з такою задачею. Тому, в цій роботі ми використали ітераційний метод Якобі-Девідсона з попередньою неповною LU декомпозицією гамільтоніана [12]. Цей метод дозволяє розраховувати тільки ті власні значення, що лежать в певному, наперед заданому діапазоні. Це значно пришвидщує процес в порівнянні з традиційними методами, які розраховують абсолютно всі власні значення. У вибраній нами надкомірці, час, необхідний для розрахунку повної зонної структури сполуки на процесорі з частотою 2,6 ГГц, становить порядку 27 год.

Домінуючим механізмом рекомбінації в матеріалах p -типу є процес за участю двох дірок і електрона (hhe -процес). Швидкість такого типу оже-рекомбінації може бути розрахована за такою формулою [13]:

$$R = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V^6}{(2\pi)^9} \iiint |M|^2 f_p(E_1) f_p(E_2) f_n(E_{1'}) \times \\ \times (1 - f_p(E_{2'})) (1 - \exp[(E_{Fp} - E_{Fn})/k_b T]) \times \\ \times \delta(E_1 + E_2 - E_{1'} - E_{2'}) d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_{1'} d\mathbf{k}_{2'}, \quad (1)$$

де M – матричний елемент оже-переходу; E_{Fn} і E_{Fp} – квазірівні Фермі для електронів і дірок;

$f_n(E)$ і $f_p(E)$ – функції Фермі-Дірака; індекси 1, 2 та 1' позначають стани дірок і електрона до рекомбінації; 2' – стан дірки після рекомбінації; V – об'єм матеріалу.

Матричний елемент оже-переходу M є сумою прямої (M_D) і обмінної (M_{Ex}) складових матричного елемента екранованої кулонівської взаємодії:

$$M_D = \frac{e^2}{V\epsilon_0} \sum_{\mathbf{G}_U} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_{1'} + \mathbf{G}_U)} \times \frac{1}{|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_{1'} + \mathbf{G}_U|^2 + \lambda^2} \times \sum_{\mathbf{G}_1} A_p^*(\mathbf{k}_1 + \mathbf{G}_1) A_n(\mathbf{k}_{1'} + \mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_U) \times \sum_{\mathbf{G}_2} A_p^*(\mathbf{k}_2 + \mathbf{G}_2) A_p(\mathbf{k}_{2'} + \mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_U) \times \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_{1'} - \mathbf{k}_{2'}), \quad (2)$$

де A_n і A_p – коефіцієнти розкладу хвильових функцій електронів і дірок по базису плоских хвиль; підсумовування виконується по векторах оберненої ґратки \mathbf{G}_1 , \mathbf{G}_2 та \mathbf{G}_U ; $\epsilon(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_{1'} + \mathbf{G}_U)$ – діелектрична функція; $\lambda^2 = pe^2/\epsilon_0 k_b T$ – обернена довжина екранування Дебая, яка для матеріалів p -типу залежить від концентрації вільних дірок p . Обмінна складова M_{Ex} отримується з того самого виразу шляхом перестановки кінцевих станів 1' і 2'. В даній роботі ми використовуємо модель статичної діелектричної функції [14]. В багатьох публікаціях підсумовування по \mathbf{G}_U в рівнянні (2) опускають, залишаючи лише член з $\mathbf{G}_U = 0$. Однак, така апроксимація для широкозонних матеріалів не завжди виправдана. Тому, ми провели окреме дослідження залежності матричного елемента від кількості членів суми по \mathbf{G}_U . Розрахунки показали, що апроксимація $\mathbf{G}_U = 0$ не може бути використана для нітридів, оскільки призводить до значної недооцінки матричного елемента. Для досягнення збіжності в (2) необхідно залишити підсумовування по не менше ніж 55 найменшими \mathbf{G}_U векторам оберненої ґратки.

Квазірівні Фермі визначалися по заданій температурі і концентрації вільних носіїв заряду. Дельта функція в (1) виражає закон збереження енергії під час кожного оже-переходу. В наших розрахунках дельта функція апроксимувалась кривою Гауса з досить малою шириною 0,001 еВ. Для чисельного інтегрування в рівнянні (1), зона Бріллюена

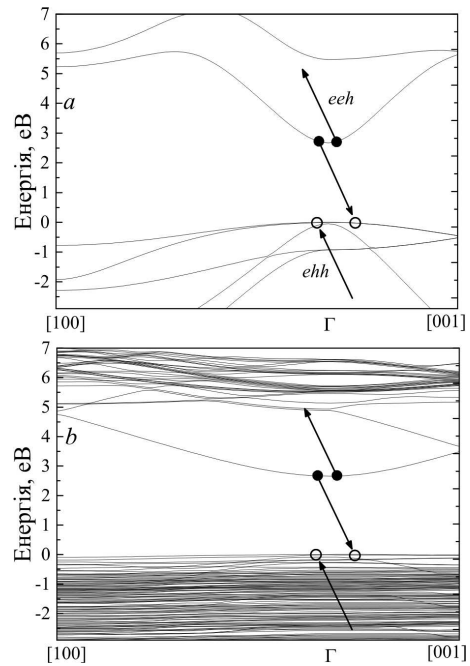


Рис. 1. Зонна структура $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ сполуки, розрахована в моделі віртуального кристала (a) та в моделі надкомірки (b). Стрілками показані переходи носіїв заряду, що відбуваються при оже-рекомбінації в сполуках n -типу (eeh) та p -типу (ehh)

розбивалася дискретною системою k -точок. Багатовимірне інтегрування проводилося за допомогою методу Монте-Карло. Тестові оцінки показали, що для забезпечення збіжності процесу інтегрування в межах 10 % необхідна сітка k -точок з густиною не менше ніж $(51 \times 51 \times 51)$. Тому всі результати, представлені нижче, були отримані саме з цією сіткою k -точок.

3. Обговорення результатів

На рис. 1, a показана енергетична зонна структура сполуки $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$, розрахована в апроксимації віртуального кристала. Ця апроксимація не враховує неупорядкований розподіл атомів по кристалічній ґратці, що має місце в реальних потрійних сполуках. Розрахунок, проведений у моделі надкомірки, показує, що зниження трансляційної періодичності внаслідок атомної неупорядкованості призводить до утворення додаткових енергетичних станів як в зоні провідності, так і в валентній зоні (рис. 1, b). В результаті, оже-переходи, які були заборонені в моделі віртуального кри-

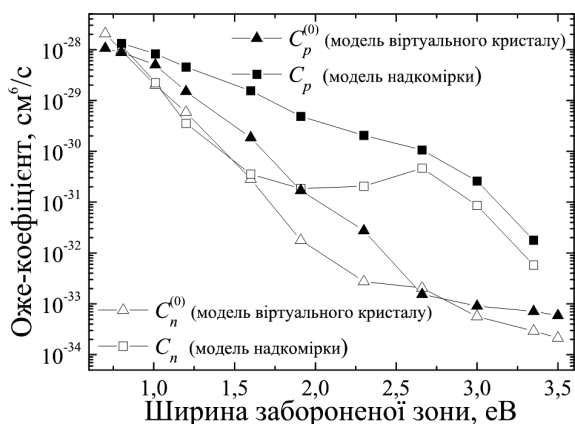


Рис. 2. Залежність коефіцієнта оже-рекомбінації для p -InGaN (залиті символи) від ширини забороненої зони сполуки при $T=300$ К і $n = 10^{18}$ см $^{-3}$. Для порівняння показана також залежність для n -InGaN (відкриті символи), отримана нами в роботі [9]

стала, стають дозволеними в реальних сполуках. Наприклад, оже-переходи, показані стрілками на рис. 1, *a*, не можуть відбуватися як у випадку eeh рекомбінації (переважає в n -типі), так і у випадку hhe рекомбінації (переважає в p -типі), оскільки для них не існує кінцевого стану четвертого носія заряду, для якого одночасно будуть виконуватися збереження сумарної енергії (дельта-функція в рівнянні (1)) і квазіімпульсу (дельта функція в рівнянні (2)). В моделі надкомірки, як видно з рис. 1, *b*, такий перехід може відбуватися, тобто ймовірність такого переходу не рівна нулю. Подібні переходи можна назвати непрямыми переходами, що генеруються неупорядкованостями сполук, за аналогією з непрямыми оже-переходами за участю фононів.

Ми провели розрахунок швидкості оже-рекомбінації для моделі віртуального кристала і моделі надкомірки. На рис. 2 продемонстровано залежність коефіцієнта оже-рекомбінації від ширини забороненої зони (E_g) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ сполуки. Розрахунок проводився при температурі $T = 300$ К і концентрації носіїв заряду $p = 10^{18}$ см $^{-3}$. Вважаючи, що надлишкова концентрація носіїв заряду на багато більша за рівноважну концентрацію ($p \gg \gg p_0$, а також для p -типу $p_0 \gg n_0$), оже-коефіцієнт визначався як $C_p = R/p^3$. Крива з залитими трикутниками показує оже-коефіцієнт, розрахований у моделі віртуального кристала. По суті, це є залежність коефіцієнта прямої оже-рекомбінації ($C_p^{(0)}$)

від ширини забороненої зони сполуки. Крива з залитими квадратами показує розрахунок у моделі надкомірки, тобто являє оже-коефіцієнт непрямої рекомбінації (C_p), що враховує також переходи, опосередковані атомною неупорядкованістю. Як видно із порівняння цих кривих, коефіцієнти прямої і непрямої рекомбінації мало відрізняються між собою для вузькозонних сполук. Це є наслідком того, що для таких сполук тільки внутрішньзонні переходи є дозволеними, тобто мають відмінну від нуля ймовірність. Для широкозонних сполук збереження енергії і квазіімпульсу рекомбінуючих носіїв заряду може виконуватись і для міжзонних переходів. За рахунок великої кількості валентних зон, що утворилися внаслідок атомної неупорядкованості, число можливих міжзонних переходів в моделі надкомірки стає дуже великим, тому коефіцієнт непрямої рекомбінації значно переважає. Значення C_p для InGaN сполук, що відповідають видимому спектру випромінювання ($E_g = 2,6-3,3$ еВ) лежать в межах $C_p = 1,0 \cdot 10^{-30} - 2,0 \cdot 10^{-32}$ см 6 /с. Отримані величини є дещо меншими, ніж відомі з публікацій експериментальні коефіцієнти оже-рекомбінації ($C_p = 2,0 \cdot 10^{-31} - 1,0 \cdot 10^{-29}$ см 6 /с) [15]. Ми пов'язуємо таке розходження з непрямою оже-рекомбінацією за участю фононів, що не була включена в наш розрахунок. Для порівняння на рис. 2 наведені також дані розрахунку коефіцієнта оже-рекомбінації в n -InGaN, отримані нами в роботі [9]. Як видно, ефект атомної неупорядкованості в нітридах p -типу є порівняно більшим, ніж у матеріалах n -типу. Це є прямим результатом набагато більш складнішої структури валентних зон і, як наслідок, більшої кількості дозволених оже-переходів для hhe типу рекомбінації.

4. Висновки

Підсумовуючи, необхідно сказати, що атомна неупорядкованість призводить до значного зростання швидкості оже-рекомбінації в широкозонних нітридних сполуках p -типу. Отримані значення коефіцієнтів оже-рекомбінації свідчать про те, що цей безвипромінювальний процес необхідно брати до уваги при аналізі причин падіння ефективності світловипромінюючих приладів на основі нітридів. Подальші дослідження мають бути спрямовані на визначення ролі непрямої оже-рекомбінації за участю фононів у неупорядкованих нітридних сполуках.

1. Y. Zhao, H. Fu, G.T. Wang, S. Nakamura. Toward ultimate efficiency: progress and prospects on planar and 3D nanostructured nonpolar and semipolar InGaN light-emitting diodes. *Adv. Opt. Photon.* **10**, 246 (2018).
2. Y.C. Shen, G.O. Mueller, S. Watanabe, N.F. Gardner, A. Munkholm, M.R. Krames. Auger recombination in InGaN measured by photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 14101 (2007).
3. J. Iveland, L. Martinelli, J. Peretti, J.S. Speck, C. Weisbuch. Direct measurement of Auger electrons emitted from a semiconductor light-emitting diode under electrical injection: Identification of the dominant mechanism for efficiency droop. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 177406 (2013).
4. J. Hader, J.V. Moloney, B. Pasenow, S.W. Koch, M. Sabathil, N. Linder, S. Lutgen. On the importance of radiative and Auger losses in GaN-based quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 261103 (2008).
5. F. Bertazzi, M. Goano, E. Bellotti. Auger recombination in GaInN/GaN quantum well laser structures. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 231118 (2010).
6. F. Bertazzi, M. Goano, E. Bellotti. Numerical analysis of indirect Auger transitions in InGaN. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 011111 (2012).
7. E. Kioupakis, P. Rinke, K.T. Denaley, C.G. Van de Walle. Indirect Auger recombination as a cause of efficiency droop in nitride light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 161107 (2011).
8. E. Kioupakis, D. Steiauf, P. Rinke, K.T. Delaney, C.G. Van de Walle. First-principles calculations of indirect Auger recombination in nitride semiconductors. *Phys. Rev. B* **92**, 035207 (2015).
9. A.V. Zinovchuk, A.M. Gryshuk. Alloy-assisted Auger recombination in InGaN. *Opt. Quant. Electron.* **50**, 455 (2018).
10. V. Popescu, A. Zunger. Extracting E versus \mathbf{k} effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities. *Phys. Rev. B* **85**, 085201 (2012).
11. M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, G. Ghione, K. Brennan. Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part I. Binary compounds GaN, AlN, and InN. *J. Appl. Phys.* **88**, 6467 (2000).
12. A.R. Tackett, M. Di Ventura. Targeting specific eigenvectors and eigenvalues of a given Hamiltonian using arbitrary selection criteria. *Phys. Rev. B* **66**, 245104 (2002).
13. D.B. Laks, G.F. Neumark, S.T. Pantelides. Accurate interband-Auger-recombination rates in silicon. *Phys. Rev. B* **42**, 5176 (1990).
14. G. Cappellini, R. Del Sole, L. Reining, F. Bechstedt. Model dielectric function for semiconductors. *Phys. Rev. B* **47**, 9892 (1993).
15. J. Piprek, F. Romer, B. Witzigmann. On the uncertainty of the Auger recombination coefficient extracted from InGaN/GaN light-emitting diode efficiency droop measurements. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 101101 (2015).

Одержано 01.07.19

A.V. Zinovchuk, E.A. Sevost'yanov

INFLUENCE OF ATOMIC
DISORDER ON THE AUGER
RECOMBINATION RATE IN p -InGaN ALLOYS

S u m m a r y

The influence of the atomic disorder on the Auger recombination rate in p -InGaN alloys has been studied. The disorder was simulated using a $4 \times 4 \times 4$ supercell in which In and Ga atoms taken in a required stoichiometric ratio were randomly distributed over the supercell sites. A comparison between the Auger recombination rates calculated in the framework of the supercell and virtual-crystal approximations showed that a large number of allowed interband transitions induced by the atomic disorder strongly increases the Auger recombination rate in wide-band-gap p -InGaN alloys.