

## Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

### Тема работы

Энергетическая структура и оптические свойства точечных дефектов в нитриде алюминия

### Аннотация

Работа направлена на определение энергетической структуры точечных дефектов в AlN и идентификацию полос фотolumинесценции и поглощения. Методом теории функционала плотности проведены расчеты энергий формирования, уровней энергии термодинамических переходов между зарядовыми состояниями, конфигурационных диаграмм и энергий оптических переходов для различных точечных дефектов в AlN.

### Состав коллектива

Александров Иван Анатольевич, к.ф.-м.н., м.н.с. ИФП СО РАН.

### Информация о гранте

РФФИ 16-32-00765 «Энергетическая структура и оптические свойства точечных дефектов в нитриде алюминия», рук. Александров И.А. (2016-2017)

### Научное содержание работы

#### 1. Постановка задачи.

Работа направлена на определение энергетической структуры точечных дефектов в AlN и идентификацию полос фотolumинесценции и поглощения. Несмотря на практическую важность, исследование энергетической структуры и оптических свойств дефектов в AlN в настоящее время далеко не завершено. Обычно оптические свойства глубоких центров в широкозонных кристаллах хорошо описываются моделью конфигурационных координат. Расчеты конфигурационных диаграмм точечных центров в AlN проведены только для нескольких типов дефектов. Существуют только единичные работы по экспериментальному определению конфигурационных диаграмм глубоких центров в AlN. Для идентификации полос фотolumинесценции и поглощения в AlN проведены расчеты атомной и энергетической структуры точечных дефектов в AlN методами теории функционала плотности.

#### 2. Современное состояние проблемы.

Исследование атомной и энергетической структуры точечных дефектов в кристаллах является фундаментальной задачей, интерес к которой в последние годы существенно повысился в связи с возможностью применения таких центров в качестве базовых элементов для квантовых вычислений. В настоящее время этой цели интенсивно исследуются NV центры в алмазе [1]. В то же время такие дефекты являются не единственными возможными кандидатами для применения в качестве кубитов. Так, например, недавно на основе расчетов из первых принципов было показано, что перспективным для квантовых вычислений является нейтральный вакансионно-кислородный комплекс в AlN с триплетным основным состоянием [2]. Нитридная технология в настоящее время активно развивается. Высокоэффективные источники белого света на основе нитридных светодиодов коммерчески доступны и широко используются. Поэтому, с точки зрения скорости внедрения развитие элементов для квантовых вычислений на основе нитридной технологии выглядит более привлекательным. Преимуществом широкозонной AlN матрицы является высокая температурная стабильность люминесценции точечных центров.

Важной задачей для оптического управления состоянием точечных центров является идентификация линий поглощения и излучения. Теория оптических свойств глубоких центров в

твердых телах была заложена в основополагающих работах Хуанга и Рис [3], а также Пекара [4]. Такие центры демонстрируют узкую бесфононную линию фотолюминесценции и широкую полосу фотолюминесценции, связанную с переходами в возбужденные колебательные состояния. В последнее время значительно улучшилась точность расчетов энергетической структуры глубоких уровней дефектов в широкозонных кристаллах методами теории функционала плотности [5, 6, 7]. Улучшению точности расчетов способствовало использование гибридных функционалов [8], которое решило проблему недооценки ширины запрещенной зоны. Недавно в работе [7] была показана возможность расчета из первых принципов параметров модели конфигурационных координат, определяющих энергетическое положение и форму полос ФЛ глубоких центров. При этом решение многомерной задачи для локальных колебаний решетки при достаточно сильном взаимодействии электрона с решеткой можно аппроксимировать решением одномерной задачи с одной конфигурационной координатой.

Точечные дефекты и их комплексы могут иметь множество типов и зарядовых состояний, и создание полной картины энергетических уровней и параметров дефектов в AlN далеко не завершено. Расчеты конфигурационных диаграмм точечных центров в AlN проведены только для примесей углерода  $C_N$  [6], кислорода  $O_N$  [9], комплекса  $V_{Al}O_N$  [2, 10] и вакансии алюминия  $V_{Al}$  [10]. Экспериментально параметры модели конфигурационных координат определялись в AlN только для полос люминесценции при 3.3 эВ [11] и при 2 эВ [12].

Полоса с максимумом при 3.3 эВ наблюдалась в работе [11] в спектрах катодолюминесценции объемного AlN. Для нее был определен параметр Хуанга - Рис  $S=8.1$  и энергия локального фонона  $\hbar\omega=84$  эВ. Эту полосу связывали с донорно-акцепторной рекомбинацией с участием вакансий алюминия  $V_{Al}$  (3-/2-) [11]. Однако, согласно расчету из работы [10], вакансии алюминия в тех же зарядовых состояниях  $V_{Al}$  (3-/2-) соответствуют переходы с энергиями 2.73 и 2.77 эВ для излучательного захвата электрона и излучательного захвата дырки соответственно. В работе [10] высказывается предположение о том, что наблюдаемая в работе [11] полоса связана с вакансионно-кислородным комплексом  $V_{Al}-O_N$  (2-/1-), однако при этом расчетные значения  $Sh\omega$  составляют 0.36-0.37 эВ, что меньше экспериментального 0.68 эВ [11]. Поэтому природа полосы люминесценции при 3.3 эВ остается неясной.

В работе [11] при возбуждении ниже запрещенной зоны AlN наблюдалась полоса ФЛ с положением максимума 2 эВ. Однако, тип перехода и энергетическая структура центра, ответственного за эту полосу, не были исследованы. Полосы ФЛ при 1.9 и 2.1 эВ наблюдались в работе [13] в слоях AlN при возбуждении ниже ширины запрещенной зоны. Эти полосы относили к комплексам  $V_{Al}-O_N$  (2-/1-) на основании аналогии с желтой полосой в GaN, однако, сравнения концентраций таких дефектов и интенсивностей ФЛ в различных образцах не приводилось. Кроме того, подтверждение такой связи расчетами, имеющимися в литературе на данный момент, отсутствует. Согласно работе [10]  $V_{Al}-O_N$  (2-/1-) соответствует излучательный переход с энергией 3.24 эВ.

В нашей недавней работе [12] были определены параметры модели конфигурационных координат для полосы фотолюминесценции в AlN при 2 эВ. На основе сравнения энергии ионизации с расчетом из работы [14] было высказано предположение о связи этой полосы с вакансией алюминия  $V_{Al}$ (2-/1-). Расчет конфигурационной диаграммы однократно отрицательно заряженной вакансии алюминия в AlN в настоящее время в литературе отсутствует.

Природа ультрафиолетовой полосы поглощения, наблюдавшейся в кристаллах AlN [15, 16], также до конца не выяснена. Полосы поглощения с максимумом около 4.7 эВ наблюдались в кристаллах AlN и были отнесены в работе [15] к  $C_N$  центрам, а в работе [16] – к трехуглеродным комплексам, состоящим из трех атомов углерода, замещающих два атома азота и один атом алюминия, одна из связей между которыми параллельна гексагональной оси. Расчеты

конфигурационных диаграмм трехуглеродных комплексов до настоящего времени не проводилось.

Анализ литературы показывает, что изучение атомной и энергетической структуры дефектов в AlN является актуальной и активно развивающейся темой исследований, в настоящее время еще далекой от завершения.

### 3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Для идентификации полос фотолюминесценции и поглощения проведены расчеты энергетической структуры дефектов в AlN методами теории функционала плотности с использованием программного пакета Quantum Espresso [17]. Расчеты энергетической структуры дефектов проводились с использованием гибридного функционала HSE [8,18] с параметром экранирования  $w=0.208 \text{ \AA}^{-1}$ . Для расчетов использовалось приближение проекционных присоединенных волн (PAW) [19, 20] и псевдопотенциалы PSLibrary 0.3.1 [21]. Параметры решетки и релаксированные положения атомов рассчитывались в приближении обобщенного градиента с функционалом PBE [22]. Результат расчета параметров решетки объемного AlN  $a=3.12 \text{ \AA}$ ,  $c=5.01 \text{ \AA}$  хорошо согласуется с экспериментальными данными  $a=3.11 \text{ \AA}$ ,  $c=4.98 \text{ \AA}$  [23]. Параметр  $\alpha$  гибридного функционала HSE, отвечающий за долю короткодействующего Хартри-Фоковского обменного функционала, подбирался так, чтобы получить значение ширины запрещенной зоны, соответствующее эксперименту. Расчетная ширина запрещенной зоны соответствует экспериментальной  $E_g=6.1 \text{ эВ}$  [24] при значении параметра  $\alpha=0.31$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялось с помощью разбиения согласно схеме Монкхорста-Пака [25]. Проведена проверка сходимости при варьировании энергии отсечки  $E_{\text{cutoff}}$  при разложении на плоские волны, периода сетки при интегрировании по зоне Бриллюэна, размера кристаллической сверхъчейки. Расчеты энергетической структуры дефектов проводились при  $E_{\text{cutoff}}=500 \text{ eV}$ , с использованием 96-атомной сверхъчейки и смещенной относительно начала координат сетки  $2 \times 2 \times 2$  для интегрирования по зоне Бриллюэна. При расчете энергетической структуры заряженных дефектов проводилась корректировка, учитывающая взаимодействие зарядов в периодически повторяющейся сверхъчейке, с использованием метода, предложенного в работах [26, 27].

### 4. Полученные результаты.

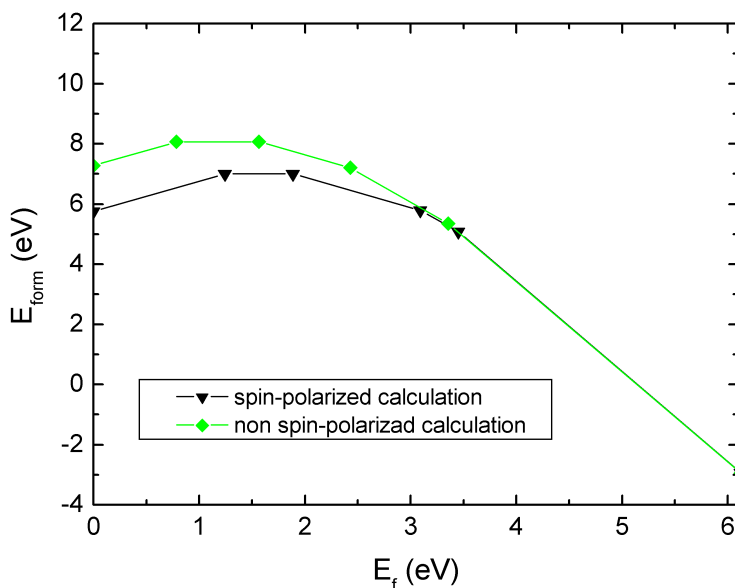
Проведены расчеты энергетической структуры и конфигурационных диаграмм для различных точечных дефектов в AlN. На рис. 1 показаны результаты расчета зависимости энергии формирования вакансии алюминия для N-обогащенных условий роста с учетом и без учета спиновой поляризации. Вакансия алюминия в зарядовых состояниях -3, -2, -1, 0 и +1 имеет спиновые состояния 0, 1/2, 1, 3/2 и 2, соответственно. На рис. 2 показаны энергии формирования вакансии алюминия для Al-обогащенных и N-обогащенных условий с учетом спиновой поляризации. Согласно расчетам, термодинамические уровни переходов между зарядовыми состояниями (-3/-2), (-2/-1), (-1/0) и (0/+1) расположены на 3.45 эВ, 3.09 эВ, 1.89 эВ и 1.24 эВ выше края валентной зоны.

На рис. 3 показаны энергии формирования вакансии алюминия для Al-обогащенных и N-обогащенных условий. Вакансия азота в зарядовых состояниях -2, -1, 0, +1, +2 и +3 имеет спиновые состояния 3/2, 1, 1/2, 0, 1/2 и 0, соответственно. Энергия ионизации двукратно отрицательно заряженной вакансии азота, согласно расчету, составляет 0.7 эВ.

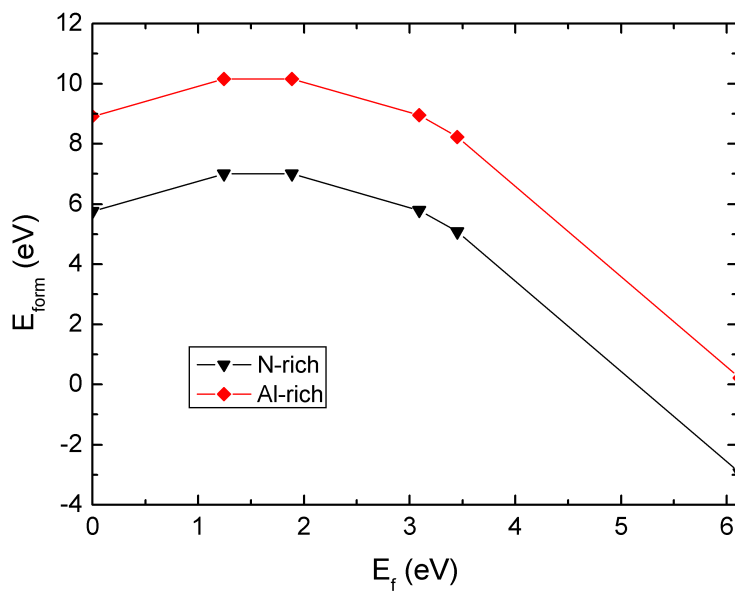
Термодинамический уровень перехода между зарядовыми состояниями +1 и -1 для примеси кислорода  $O_N$  в AlN расположен на 0.66 эВ ниже края зоны проводимости (рис. 4). Нейтральное состояние примеси  $O_N$  не является термодинамически стабильным в AlN. Этот дефект проявляет свойства DX-центров, для которых присоединение второго электрона к нейтральному дефекту приводит к сильной релаксации решетки с образованием глубокого

уровня. В положительно заряженном и нейтральном состоянии  $O_N$  наиболее энергетически выгодным является положение кислорода в узле решетки на месте азота. В отрицательно заряженном состоянии наиболее энергетически выгодным является положение кислорода в смещенном относительно оси с положении, кроме того локальный минимум энергии наблюдается при смещении атома кислорода вдоль оси с в тетраэдрическое междоузлие. Энергия ионизации для нейтрального центра  $O_N$ , согласно расчету, составляет 0.10 эВ. Для отрицательно заряженного центра  $O_N$  в DX-конфигурации со смещенным относительно оси с положением атома кислорода энергия ионизации составляет 1.22 эВ. Примесь замещения кислорода  $O_N$  в зарядовых состояниях -1, 0, и +1 имеет спиновые состояния 0, 1/2 и 0, соответственно.

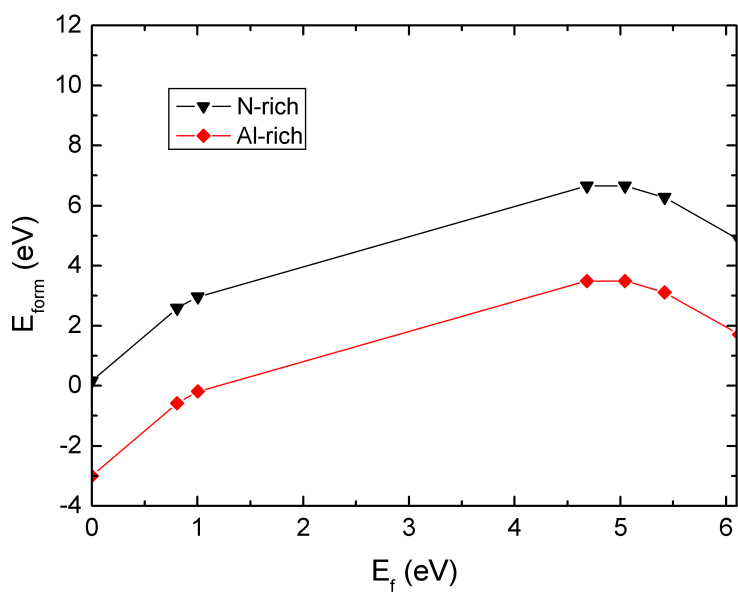
Для примеси углерода в подрешетке азота  $C_N$  термодинамические уровни переходов (+1/0) и (0/-1) составляют 1.01 эВ и 1.88 эВ, соответственно, относительно края валентной зоны AlN (рис. 5). Примесь замещения углерода  $O_N$  в зарядовых состояниях -1, 0, и +1 имеет спиновые состояния 0, 1/2 и 1, соответственно. Конфигурационная диаграмма примеси  $C_N$  в AlN для зарядовых состояний 0 и -1 показана на рис. 6. Переход электрона с однократно отрицательно заряженного дефекта  $C_N$  в зону проводимости приводит к появлению полосы поглощения с максимумом при  $E_{ab}=4.70$  эВ, максимум полосы излучения при обратном переходе составляет  $E_{em}=3.86$  эВ. Сдвиг Франка-Кондона для поглощения и излучения, по результатам расчета с использованными приближениями, составляет  $\hbar\omega_e=0.46$  эВ и  $\hbar\omega_g=0.38$  эВ, соответственно.



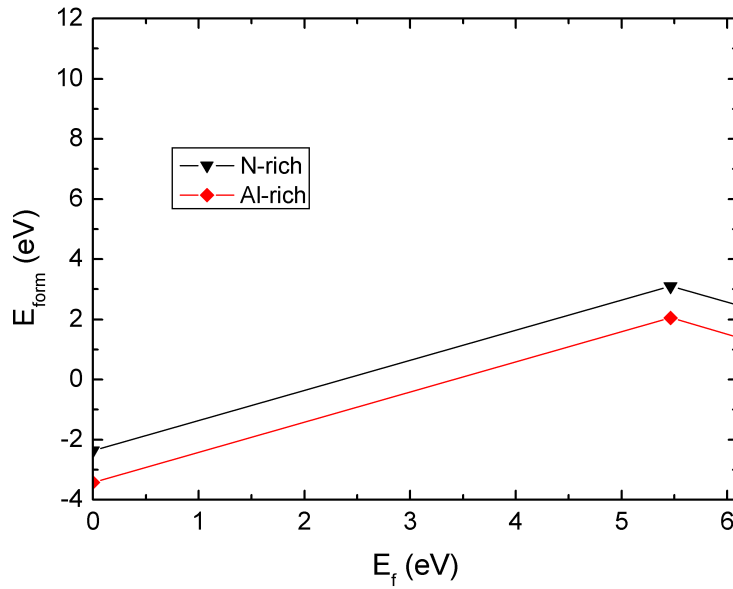
**Рис. 1.** Зависимость энергии формирования вакансии алюминия в AlN от уровня Ферми в условиях обогащения по азоту с учетом и без учета спиновой поляризации.



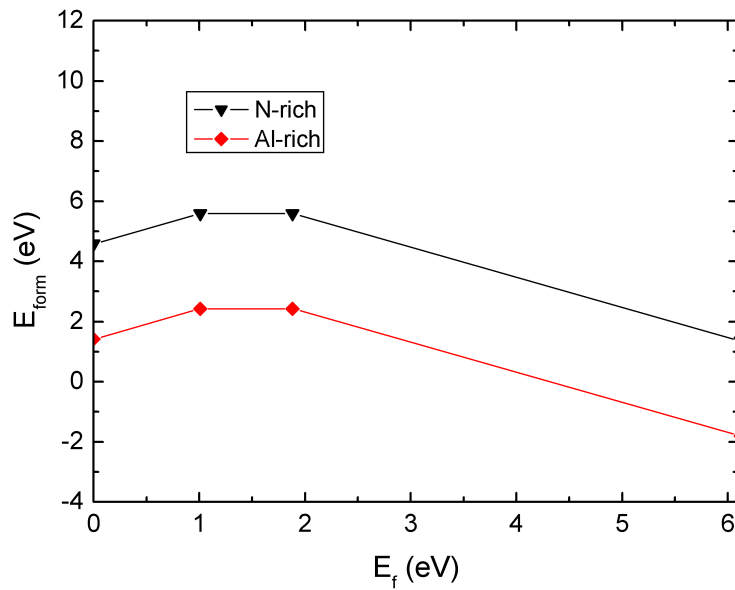
**Рис. 2.** Зависимость энергии формирования вакансии алюминия в AlN от уровня Ферми для N-обогащенных и для Al-обогащенных условий.



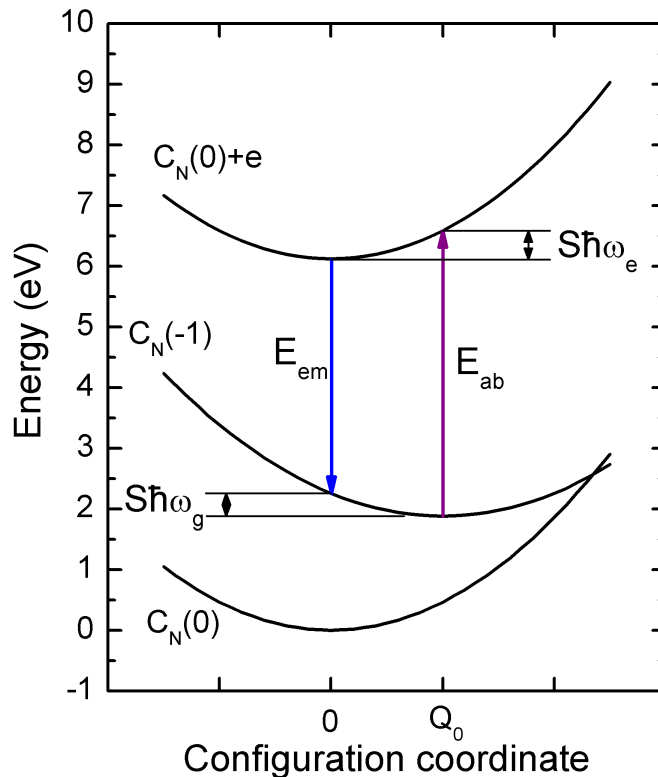
**Рис. 3.** Зависимость энергии формирования вакансии азота в AlN от уровня Ферми для N-обогащенных и для Al-обогащенных условий.



**Рис. 4.** Зависимость энергии формирования примеси замещения кислорода на месте азота  $O_N$  в  $AlN$  от уровня Ферми для N-обогащенных и для Al-обогащенных условий.



**Рис. 5.** Зависимость энергии формирования примеси замещения углерода на месте азота  $C_N$  в  $AlN$  от уровня Ферми для N-обогащенных и для Al-обогащенных условий.



**Рис. 6.** Конфигурационная диаграмма примеси замещения углерода на месте азота  $C_N$  в AlN для зарядовых состояний 0 и -1.

#### **Эффект от использования кластера в достижении целей работы.**

Расчеты энергетической структуры дефектов методом теории функционала плотности, в особенности при использовании гибридных функционалов, требовательны к вычислительным ресурсам, поэтому использование кластера является необходимым для выполнения расчетов.

#### **Перечень публикаций, содержащих результаты работы**

- 1) Александров И.А., Малин Т.В., Мансуров В.Г., Журавлев К.С., Природа оранжевой полосы фотолюминесценции в AlN, XIII Российская конференция по физике полупроводников, 02-06 октября 2017, Екатеринбург, стр. 294 (2017).
- 2) Ivan A. Aleksandrov, Konstantin S. Zhuravlev, Vladimir G. Mansurov, Timur V. Malin, Influence of tunneling interaction with defects on the recombination dynamics in GaN/AlN quantum dots, 12th International Conference on Nitride Semiconductors, July 24-28, 2017, Strasbourg, France, p. E02.10 (2017).
- 3) I.A. Aleksandrov, K.S. Zhuravlev, Energy structure and radiative lifetimes of  $In_xGa_{1-x}N/AlN$  quantum dots, Superlattices and Microstructures, 113, 373-378 (2017). (Импакт-фактор: 2,099) doi:10.1016/j.spmi.2017.11.015
- 4) Ivan A. Aleksandrov, Konstantin S. Zhuravlev, Model of carrier tunneling between GaN/AlN quantum dots and defects, 34th International conference on physics of semiconductors (ICPS-2018), 24 July-3 August 2018, Montpellier, France, P3\_096 (2018).
- 5) Ivan A. Aleksandrov, Timur V. Malin, Konstantin S. Zhuravlev, Simon B. Erenburg, Yahor V. Lebiadok, Intermixing at GaN/AlN interfaces in GaN/AlN multiple quantum wells, 34th International

conference on physics of semiconductors (ICPS-2018), 24 July-3 August 2018, Montpellier, France, P1\_029 (2018).

6) Александров И.А., Малин Т.В., Журавлев К.С., Речз В., Эренбург С.Б., Лебедок Е.В., Исследование межфазной диффузии в структурах с множественными квантовыми ямами GaN/AlN, Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2018) 24 – 28 сентября 2018 г., Минск, Беларусь, Том 2, стр 240. (2018).

## Литература

- [1] M. V. Gurudev Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, M. D. Lukin. *Science*, 316, 5829 pp. 1312-1316 (2007).
- [2] Y. Tu, Z. Tang, X. G. Zhao, Y. Chen, Z. Q. Zhu, J. H. Chu and J. C. Fang. *Appl. Phys. Lett.* 103, 072103 (2013).
- [3] K. Huang and A. Rhys, *Proc. R. Soc. A* 204, 406 (1950).
- [4] С. И. Пекар, *ЖЭТФ* 20, 510 (1950).
- [5] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* 89, 035204 (2014).
- [6] L. Gordon, J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* 89, 085204 (2014).
- [7] A. Alkauskas, J. L. Lyons, D. Steiauf, and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. Lett* 109, 267401 (2012).
- [8] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof. *J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003).
- [9] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer. *J. Appl. Phys.* 95, 3851 (2004).
- [10] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, and C.G. Van de Walle. *Appl. Phys. Lett.* 105, 111104 (2014).
- [11] T. Schulz, M. Albrecht, K. Irscher, C. Hartmann, J. Wollweber, and R. Fornari. *Phys. Status Solidi B* 248, No. 6, 1513–1518 (2011).
- [12] I.A. Aleksandrov, V.G. Mansurov, V.F. Plyusnin, K.S. Zhuravlev. *Phys. Status Solidi C*, 12, No. 4–5, 353-356 (2015).
- [13] A. Sedhain, J. Y. Lin and H. X. Jiang. *Appl. Phys. Lett.* 100, 221107 (2012).
- [14] B. E. Gaddy, Z. Bryan, I. Bryan, R. Kirste, J. Xie, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, Z. Sitar, R. Collazo, D. L. Irving, *Appl. Phys. Lett.* 103, 161901 (2013).
- [15] R. Collazo, J. Xie, B. E. Gaddy, Z. Bryan, R. Kirste, M. Hoffmann, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, D. L. Irving and Z. Sitar. *Appl. Phys. Lett.* 100, 191914 (2012).
- [16] K. Irscher, C. Hartmann, C. Guguschev, M. Pietsch, J. Wollweber and M. Bickermann. *J. Appl. Phys.* 114, 123505 (2013).
- [17] [www.quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org)
- [18] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 124, 219906 (2006).
- [19] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [20] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [21] A. Dal Corso, *Computational Material Science* 95, 337 (2014).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [23] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, *Journal of Applied Physics* 94, 3675 (2003).
- [24] M. Feneberg, R. A. R. Leute, B. Neusch, K. Thonke, and M. Bickermann, *Phys. Rev. B* 82, 075208 (2010).
- [25] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [26] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 102, 016402 (2009).
- [27] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *Phys. Status Solidi B* 248 (2011).