

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

Тема работы

Энергетическая структура, оптические свойства и процессы диффузии точечных дефектов в нитридах металлов третьей группы

Аннотация

Исследована энергетическая структура и взаимодействие электронов с локальными колебаниями решетки для точечных дефектов в AlN. На основе теории функционала плотности проведены расчеты энергий формирования и термодинамических уровней переходов между зарядовыми состояниями для собственных дефектов, а также дефектов и комплексов, содержащих примеси углерода, кислорода и кремния в AlN. Проведены расчеты энергий локальных фононов, параметров Хуанга-Рис и формы полос люминесценции при различных температурах для различных точечных дефектов в AlN. Рассмотрены переходы зона проводимости – дефект, валентная зона – дефект, донорно-акцепторные и внутрицентровые переходы. Для оранжевой полосы фотолюминесценции в AlN определены несколько донорно-акцепторных переходов с наиболее близким положением расчетной энергии максимума люминесценции к эксперименту. Большой Франк-Кондоновский сдвиг оранжевой полосы фотолюминесценции в AlN, наблюдающийся в эксперименте, объяснен с учетом релаксации решетки как для акцептора так и для донора.

С использованием теории функционала плотности рассчитаны миграционные барьеры и миграционные траектории самодиффузии в подрешетке элементов третьей группы в AlN и GaN, диффузии Ga в AlN и Al в GaN для вакансионного механизма диффузии. Рассчитан коэффициент взаимной диффузии на гетерогранице GaN/AlN. Экспериментальные данные спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) и просвечивающей электронной микроскопии сверхрешеток GaN/AlN описаны теоретической моделью, предполагающей вакансионный механизм диффузии.

Состав коллектива

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

Информация о гранте

РНФ 18-72-00136 «Энергетическая структура и оптические свойства точечных дефектов в широкозонных кристаллах нитридов металлов третьей группы», рук. Александров И. А.

РФФИ 17-52-04023 «Атомная и энергетическая структура гетерограниц и интерфейсных дефектов в низкоразмерных структурах на основе нитридов металлов третьей группы», рук. Александров И. А.

Научное содержание работы

1. Постановка задачи.

Исследование дефектов в AlN имеет фундаментальную важность и востребовано для практического применения данного материала во многих областях. AlN является важным материалом для оптоэлектронных приборов ультрафиолетового диапазона и активно исследуется в последнее время. Оптические методы, такие как спектроскопия фотолюминесценции и поглощения являются эффективными инструментами для исследования энергетической структуры дефектов. Важной задачей для определения энергетической структуры дефектов является идентификация полос люминесценции. Для её решения необходимо теоретическое рассмотрение взаимодействия электронов с локальными колебаниями решетки, определяющего форму полосы люминесценции и её зависимость от температуры. Экспериментально наблюдаемые полосы люминесценции часто имеют донорно-акцепторную природу, поэтому необходимы расчеты формы полос люминесценции для

донорно-акцепторных переходов с учетом релаксации решетки для глубоких центров. Для идентификации полос фотолюминесценции в AlN в данной работе проведены расчеты уровней энергии и формы полос люминесценции точечных дефектов в AlN методами теории функционала плотности с гибридным функционалом. Расчеты проводились для собственных дефектов в AlN, а также для различных дефектов и их комплексов, содержащих примеси углерода, кислорода и кремния. Проведено теоретическое рассмотрение излучательных переходов зона проводимости – глубокий акцептор, мелкий донор – глубокий акцептор и глубокий донор – глубокий акцептор.

Гетероструктуры на основе GaN и AlN, в частности GaN/AlN сверхрешетки и множественные квантовые ямы, перспективны для создания светоизлучающих устройств ультрафиолетового спектрального диапазона, а также различных оптических приборов на межподзонных переходах, работающих в инфракрасном диапазоне: оптических модуляторов, квантово-каскадных лазеров и фотоприемников. Межфазная диффузия атомов алюминия и галлия на гетерогранице GaN/AlN – один из фундаментальных процессов, определяющих резкость профиля состава в гетероструктурах GaN/AlN. Для исследования процессов диффузии атомов в гетероструктурах GaN/AlN проведены расчеты энергетических барьеров диффузии атомов Al и Ga в GaN и AlN и коэффициента межфазной диффузии на гетерогранице GaN/AlN.

2. Современное состояние проблемы.

В последнее время достигнут значительный прогресс в расчетах оптических свойств дефектов в AlN методами теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов [1-5]. Для переходов электрона из зоны проводимости и из валентной зоны AlN на дефекты рассчитаны энергии бесфононных переходов, Франк-Кондоновские сдвиги и положения максимума полос излучения для вакансии Al и комплексов вакансии Al с кислородом [1], примеси замещения углерода C_N [2, 3], и других дефектов, включая комплексы вакансии алюминия с кремнием [5]. Следующим шагом в данном направлении является расчет энергий локальных фононов и параметров Хуанга-Рис, определяющих формы полос люминесценции и их температурные зависимости. Такой расчет для дефектов в AlN был выполнен в нашей работе [A1].

Исследование механизмов диффузии и расчеты миграционных барьеров дефектов в GaN проводилось в работах [6-8]. Расчеты показали, что самодиффузия Ga в GaN определяется вакансионным механизмом в материале n-типа и междоузельным механизмом в материале p-типа [6]. Расчетные значения миграционного барьера для диффузии вакансий Ga в GaN составляют 1.9–2.1 эВ [6-9]. Диффузия атомов Al в AlN и межфазная диффузия атомов Al и Ga на гетерогранице GaN/AlN менее изучена теоретически.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Расчеты энергетической структуры дефектов в AlN проводились методами теории функционала плотности с использованием программного пакета Quantum Espresso [10, 11]. Для расчетов энергий формирования, уровней переходов между зарядовыми состояниями и конфигурационных диаграмм дефектов в AlN использовался гибридный функционал HSE [12, 13] и оптимизированные сохраняющие норму псевдопотенциалы Вандербилята (ONCVSP v0.4) [14, 15]. Значение параметра $\alpha=0.33$ гибридного функционала HSE, отвечающего за долю короткодействующего Хартри-Фоковского обменного функционала, было выбрано так, чтобы расчетное значение ширины запрещенной зоны AlN соответствовало экспериментальному $E_g=6.1$ эВ [16]. Расчеты проводились с использованием 96-атомной сверхъядчейки, энергии отсечки при разложении на плоские волны $E_{cut}=80$ Ry, и сетки Монкхорста-Пака $2 \times 2 \times 2$, сдвинутой относительно центра зоны Бриллюэна на половину шага сетки по каждой координате. Для заряженных дефектов проводилась корректировка полной энергии, учитывающая взаимодействие зарядов в периодически повторяющейся сверхъядчейке, с использованием метода, предложенного в работах [17, 18]. Формы полос люминесценции зона-

акцепторных переходов рассчитывались основе модели, предложенной в работах [19, 20]. Расчет формы полос люминесценции для донорно-акцепторных переходов проводился с учетом уширения полосы люминесценции, вызванного взаимодействием электронов с локальными колебаниями решетки, и с учетом дискретного расположения доноров и акцепторов в узлах кристаллической решетки AlN [A1].

Миграционные траектории и энергии миграционных барьеров рассчитывались в приближении обобщенного градиента с использованием функционала PBE [21]. Для нахождения миграционных траекторий и седловых точек использовался метод упругой ленты с забирающимся изображением [22]. Согласно расчетной модели, коэффициент диффузии имеет экспоненциально убывающую зависимость от отношения суммы энергий формирования вакансий и миграционного барьера к температуре:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_b + E_{form}}{kT}\right)$$

где $D_0 = fr^2Z\nu/6$, ν - частотный фактор, отражающий характерную частоту попыток для процесса миграции атома, $Z=12$ – число ближайших соседей в металлической подрешетке, r – расстояние между соседними атомами в металлической подрешетке, f – геометрический фактор, $f=0.781$ для гексагональной плотной упаковки. Частотный фактор рассчитывался из профиля энергии для процесса миграции, с использованием массы диффундирующего атома для оценки массы соответствующей колебательной моды.

4. Полученные результаты.

На рис. 1 показаны конфигурационные диаграммы углерод-содержащих дефектов в AlN, полученные путем расчета полной энергии сверхъчейки с дефектом при линейном изменении положений атомов между равновесными конфигурациями в двух зарядовых состояниях.

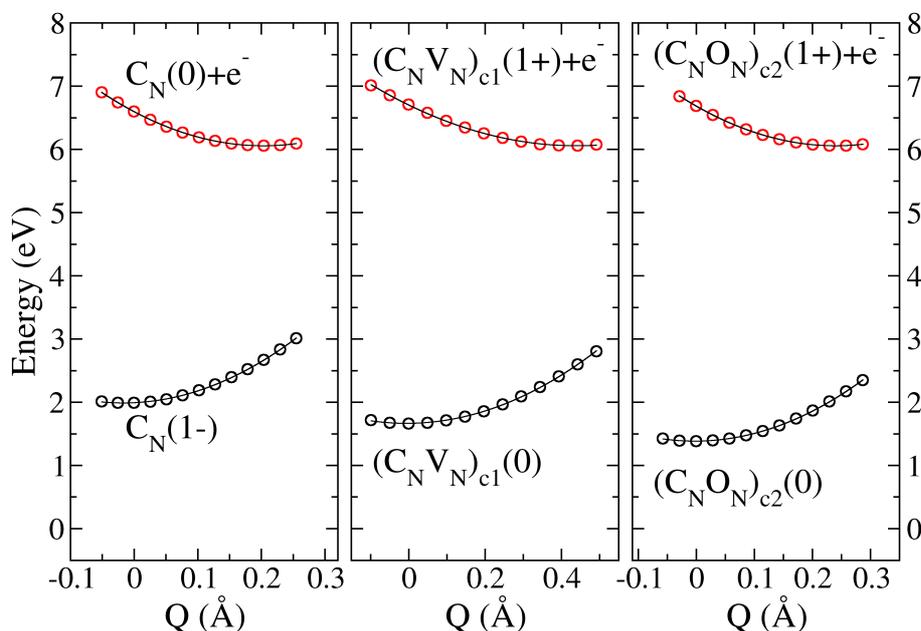


Рис. 1. Конфигурационные диаграммы оптических переходов электрона из зоны проводимости на примесь замещения углерода C_N и комплексы $C_N O_N$ и $C_N V_N$ в AlN, символы – расчет, сплошные линии – аппроксимация параболической зависимостью.

На основе расчетов конфигурационных диаграмм были определены параметры модели конфигурационных координат – энергии локальных фононов и параметров Хуанга-Рис для собственных дефектов, а также дефектов и комплексов, содержащих примеси углерода,

кислорода и кремния в AlN. На рис. 2 показаны результаты расчета формы полосы люминесценции для излучательных переходов электрона из зоны проводимости в AlN на дефекты $V_{Al}(2-)$, $V_{Al}Si_{Al}(1-)$, $C_N(0)$, $V_{Al}2O_N(0)$, $C_NO_N(1+)$, $V_{Al}3O_N(1+)$, и $C_NSi_{Al}(1+)$ при различных температурах.

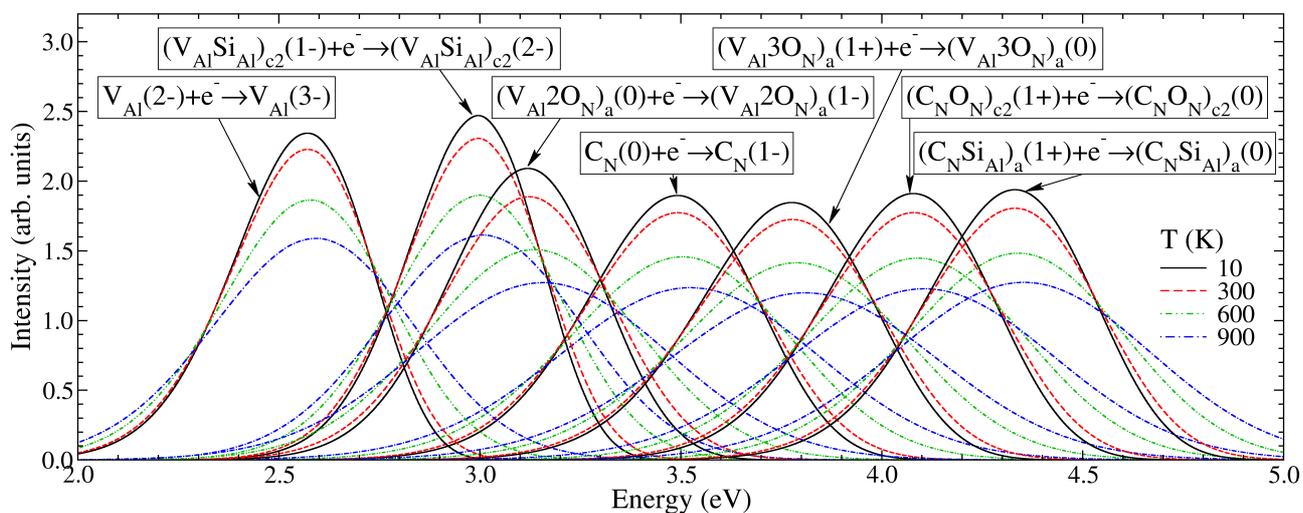


Рис. 2. Расчетные формы полос люминесценции для переходов из зоны проводимости AlN на различные точечные дефекты и комплексы в AlN.

Проведено рассмотрение донорно-акцепторных переходов, в предположении независимых локальных колебаний решетки доноров и акцепторов в предельном случае далеко расположенных донорно-акцепторных пар, и внутрицентровых переходов в комплексах дефектов, как предельного случая близко расположенных донорно-акцепторных пар. Для оранжевой полосы фотолюминесценции в AlN определены несколько донорно-акцепторных переходов с наиболее близким положением расчетной энергии максимума люминесценции к эксперименту. Большой Франк-Кондоновский сдвиг оранжевой полосы фотолюминесценции в AlN, наблюдающийся в эксперименте, объяснен с учетом релаксации решетки как для акцептора так и для донора [A2].

Рассчитаны миграционные барьеры и миграционные траектории диффузии атомов Ga и Al в AlN и GaN для вакансионного механизма диффузии (рис. 3, 4). По результатам расчетов, атомы Ga имеют больший коэффициент диффузии в GaN и AlN по сравнению с атомами Al. Энергетический барьер самодиффузии Al в AlN выше чем для Ga в GaN, что связано с большей энергией связи Al-N в AlN по сравнению с энергией связи Ga-N в GaN. Рассчитан коэффициент взаимной диффузии на гетерогранице GaN/AlN. Результаты расчетов из первых принципов согласуются с экспериментальными результатами, полученными методами EXAFS и просвечивающей электронной микроскопии для образцов, выращенных при различной температуре и подвергнутых высокотемпературному отжигу [A3].

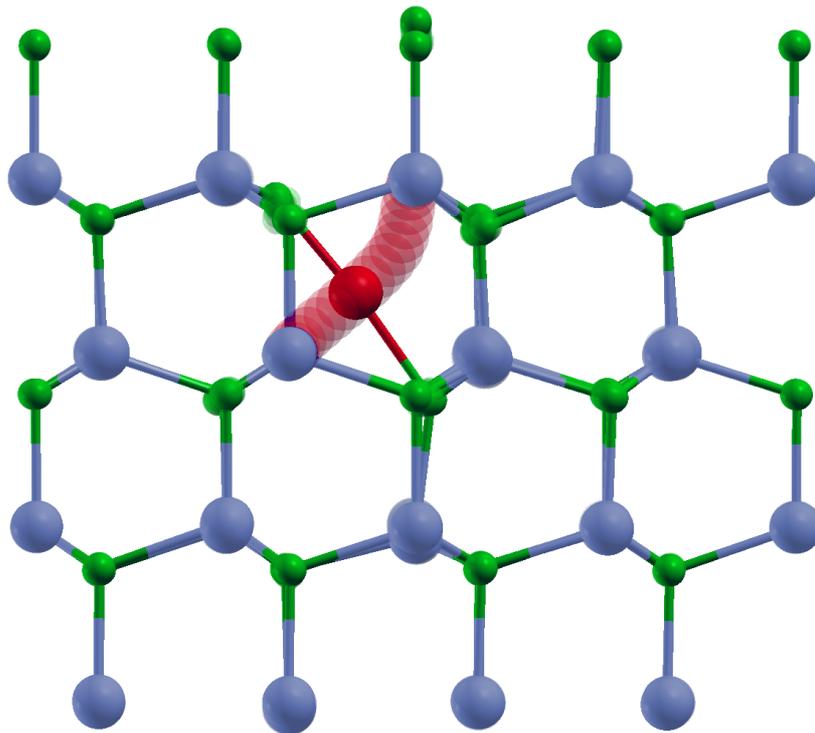


Рис. 3. Конфигурация атомов в седловой точке и миграционная траектория для перехода атома Ga на место вакансии Al в AlN.

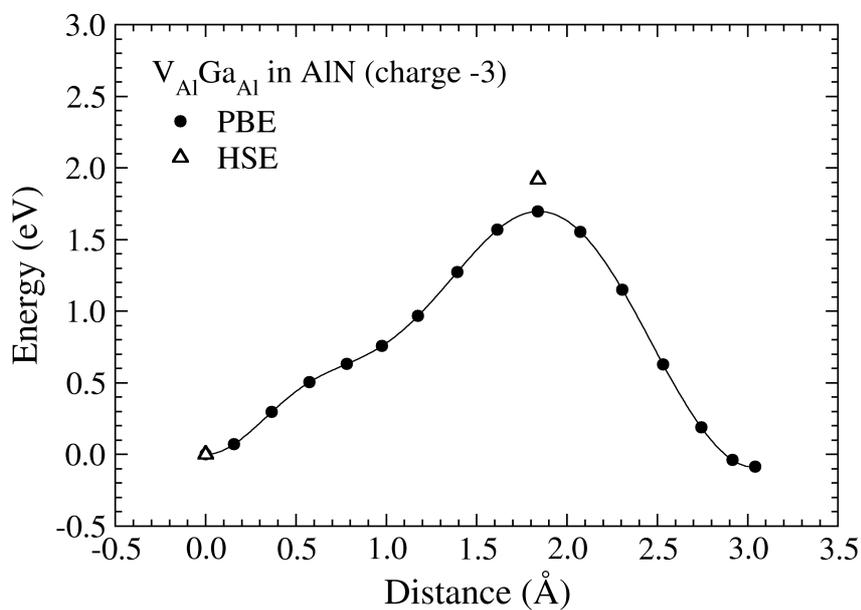


Рис. 4. Энергетический профиль для процесса перехода атома Ga на место вакансии Al в AlN в зарядовом состоянии -3.

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

- A1) Aleksandrov I. A., Zhuravlev K. S. Luminescence line shapes of band to deep centre and donor-acceptor transitions in AlN. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **32**, 435501 (2020). (IF 2.707) <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aba295>
- A2) Aleksandrov I. A., Malin T. V., Milakhin D. S., Ber B. Ya., Kazantsev D. Yu., Zhuravlev K. S. Donor-acceptor nature of orange photoluminescence in AlN. *Semiconductor Science and Technology*, **35**, 125006 (2020). (IF 2.361) <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abacdd>
- A3) Aleksandrov I. A., Malin T. V., Zhuravlev K. S., Trubina S. V., Erenburg S. B., Pecz B., Lebiadok Y. V. Diffusion in GaN/AlN superlattices: DFT and EXAFS study. *Applied Surface Science*, **515**, 146001 (2020). (IF 6.182) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146001>
- A4) Малин Т. В., Милахин Д. С., Александров И. А., Земляков В. Е., Егоркин В. И., Зайцев А. А., Протасов Д. Ю., Кожухов А. С., Бер Б. Я., Казанцев Д. Ю., Мансуров В. Г., Журавлёв К. С. Нелегированный высокоомный буферный слой GaN для НЕМТ AlGaIn/GaN. *Письма в ЖТФ*, **45**, 15, 21-24 (2019). (IF 0.791) <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.15.48081.17844>
- A5) Милахин Д. С., Малин Т. В., Мансуров В. Г., Галицын Ю. Г., Кожухов А. С., Александров И. А., Ржеуцкий Н. В., Лебедев Е. В., Разумец Е. А., Журавлев К. С. Формирование нанокристаллов GaN на поверхности графеноподобных g-AlN и g-Si₃N₃. *Физика твердого тела*, **61**, 1, 2327-2332 (2019). (IF 0.931) <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48546.48ks>

Литература

- [1] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, and C.G. Van de Walle. *Appl. Phys. Lett.* 105, 111104 (2014).
- [2] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* 89, 035204 (2014).
- [3] 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).
- [4] L. Gordon, J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* 89, 085204 (2014).
- [5] J. S. Harris, J. N. Baker, B. E. Gaddy, I. Bryan, Z. Bryan, K. J. Mirrieles, P. Reddy, R. Collazo, Z. Sitar, and D. L. Irving, *Appl. Phys. Lett.* 112, 152101 (2018).
- [6] S. Limpijumnong, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 69, 035207 (2004).
- [7] M. G. Ganchenkova, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* 96, 196402 (2006).
- [8] A. Kyrtsos, M. Matsubara, E. Bellotti, *Phys. Rev. B* 93, 245201 (2016).
- [9] K. H. Warnick, Y. Puzyrev, T. Roy, D. M. Fleetwood, R. D. Schrimpf, S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* 84, 214109 (2011).
- [10] P. Giannozzi et al., *J. Phys.:Condens. Matter*, 21, 395502 (2009).
- [11] P. Giannozzi et al., *J. Phys.:Condens. Matter*, 29, 465901 (2017).
- [12] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003).
- [13] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 124, 219906 (2006).
- [14] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 88, 085117 (2013).
- [15] M. J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X.Gonze, G.-M. Rignanese, *Computer Physics Communications*, 226, 39-54 (2018).
- [16] M. Feneberg, R. A. R. Leute, B. Neuschl, K. Thonke, and M. Bickermann, *Phys. Rev. B* 82, 075208 (2010).
- [17] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 102, 016402 (2009).
- [18] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, *Physica Status Solidi (B)*, 248, 1067–1076 (2011).
- [19] A. Alkauskas, J. L. Lyons, D. Steiauf, and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. Lett* 109, 267401 (2012).
- [20] A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, C. G. Van de Walle, *New J. Phys.*, 16 073026 (2014).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [22] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson. *J. Chem. Phys.* 113, 9901 (2000).