

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

Тема работы

Процессы диффузии атомов As в InP

Аннотация

Исследована энергетическая структура дефектов в InP и процессы диффузии атомов As в InP. С использованием теории функционала плотности рассчитаны энергии формирования вакансий фосфора в InP и межузельных атомов As в InP, миграционные барьеры и миграционные траектории диффузии As в InP по вакансионному и междоузельному механизмам.

Состав коллектива

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

Научное содержание работы

1. Постановка задачи.

Гетероструктуры на основе соединений A_3B_5 , согласованные по параметру решетки с подложкой InP, перспективны для создания оптоэлектронных приборов спектрального диапазона 1.3-1.6 мкм. Важным этапом при росте гетероструктур на основе InGaAs или InAlAs на подложке InP методом молекулярно-лучевой эпитаксии является отжиг подложки InP в потоке мышьяка для удаления оксидной пленки [1]. При этом важной задачей для контроля процессов замещения атомов P атомами As в приповерхностном слое InP и диффузии атомов As в InP является теоретическое описание этих процессов на микроскопическом уровне и определение температурной зависимости коэффициента диффузии атомов As в InP. В частности, востребованы расчеты энергий миграционных барьеров для различных механизмов диффузии As в InP современными методами теории функционала плотности. В данной работе проведены расчёты энергий миграционных барьеров и миграционных траекторий для вакансионного и междоузельного механизма диффузии As в InP, энергий формирования вакансий фосфора в InP и межузельных атомов As в InP, проведена оценка энергии активации и предэкспоненциального фактора для коэффициента диффузии As в InP.

2. Современное состояние проблемы.

Диффузия атомов – фундаментально важный процесс для технологии изготовления полупроводниковых структур. В материалах A_3B_5 процессы диффузии экспериментально исследованы в большом количестве работ [2-7]. Построение согласованной с экспериментом теории важно для оптимизации технологии роста структур. С развитием методов расчетов из первых принципов стало возможным рассчитывать энергетические барьеры диффузии [8, 9]. Из соединений A_3B_5 со структурой сфалерита процессы диффузии наиболее исследованы теоретически в арсениде галлия [10-13], процессы диффузии в InP менее исследованы теоретически. Известны расчеты энергетической структуры дефектов в InP [14-17], расчеты миграционных барьеров диффузии Zn в InP [18]. В настоящей работе основное внимание уделялось вакансионному и междоузельному механизмам диффузии As в InP.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Расчеты энергий формирования дефектов в InAs и InP проводились в приближении обобщенного градиента с функционалом PBE для 64-атомной и 216-атомной сверхъячеек, а также с использованием гибридного функционала HSE для 64-атомной сверхъячейки, доля Хартри-Фоковского взаимодействия $\alpha=0.275$ подбиралась так, чтобы получить ширину запрещенной зоны InP $E_g=1.42$ eV соответствующую эксперименту [19]. Для учета взаимодействия сверхъячеек с заряженными дефектами проводилась корректировка полной

энергии методом, предложенным в работах [20, 21]. Ограничивающими фазами для химического потенциала при расчете энергий формирования были: объемный металлический индий, объемный α -P (черный фосфор) и объемный α -As (серый мышьяк).

Коэффициент диффузии атомов для вакансионного механизма диффузии рассчитывался из соотношения [22]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_b + E_{form}}{kT}\right), \quad (1)$$

где E_b – энергия миграционного барьера, E_{form} – энергия формирования вакансии, $D_0 = fr^2Zv/6$, v – частотный фактор, отражающий частоту попыток для процесса миграции атома, $Z=12$ – число ближайших соседей в подрешетке элементов пятой группы, r – расстояние между соседними атомами в подрешетке, f – геометрический фактор, $f=0.781$ для гранцентрированной кубической решетки [23]. Для прямого междоузельного механизма диффузии коэффициент диффузии рассчитывался как [24]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (2)$$

где $D_0 = fr^2Zv/6$, Z – число ближайших соседей для междоузлий, r – расстояние между соседними междоузлиями, геометрический фактор f в случае междоузельного механизма равен 1, так как направления последовательных прыжков независимы.

Энергии миграционных барьеров и миграционные траектории рассчитывались методом упругой ленты с забирающимся изображением [9] в приближении обобщенного градиента. Частотный фактор оценивался из профиля энергии для процесса миграции, с использованием массы диффундирующего атома для оценки массы соответствующей колебательной моды [25].

4. Полученные результаты.

На рис. 1 показана зависимость энергий формирования от уровня Ферми для вакансии фосфора в InP. По результатам расчета в приближении PBE с 216-атомной сверхъячейкой, вакансия P в InP в зарядовых состояниях +3,+2,+1, имеет симметрию T_d , а в зарядовых состояниях 0, -1, -2, -3 симметрия понижается до D_{2d} . Расчет с 64-атомной сверхъячейкой дает симметрию T_d для зарядовых состояний +3,+2,+1, 0, симметрию D_{2d} для зарядовых состояний -1, -3 и симметрию D_2 для зарядового состояния -2. По расчетам авторов работы [14] в приближении локальной плотности (LDA) для V_P в InP симметрия T_d наблюдается в зарядовом состоянии +1, симметрия D_{2d} – в зарядовых состояниях 0, -1, -2.

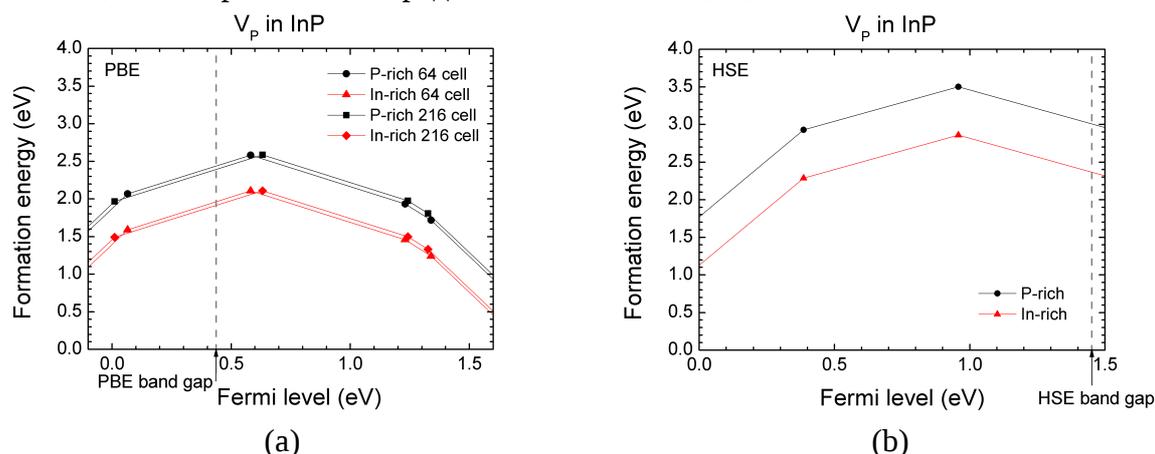


Рис. 1. Зависимость энергии формирования вакансий V_P в InP от уровня Ферми для P-обогащенных и In-обогащенных условий. Расчет в приближении обобщенного градиента с функционалом PBE для 64 атомной и 216-атомной сверхъячейки (a) и расчет с гибридным функционалом HSE с $\alpha=0.275$ для для 64-атомной сверхъячейки (b).

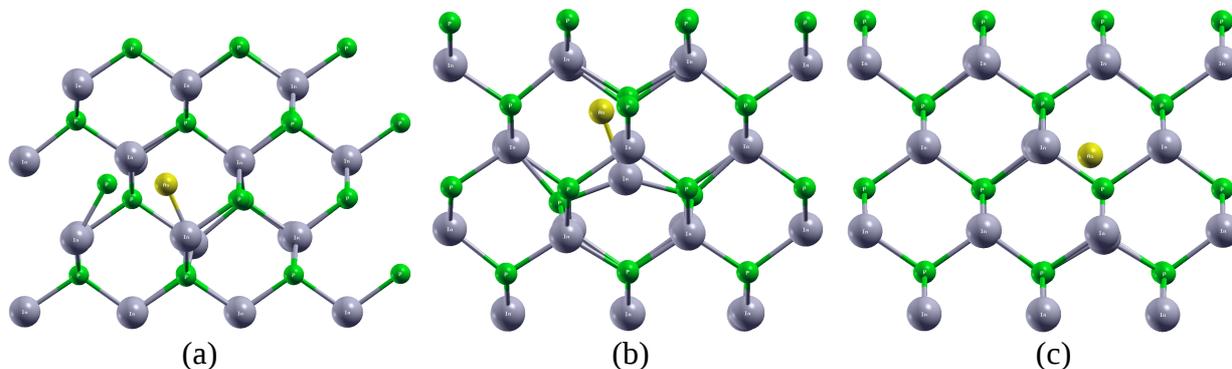


Рис. 2. Атомные конфигурации междузельного As в InP для зарядовых состояний 0, +1, и +2.

Для междузельного атома As в InP в нейтральном зарядовом состоянии наиболее энергетически выгодным является положение расщепленного междуузлия в подрешетке атомов P (рис. 2a) с симметрией C_s и направлением связи между атомами P и As расщепленного междуузлия близким к направлению [110]. В зарядовом состоянии +1 наиболее энергетически выгодным является положение расщепленного междуузлия в подрешетке атомов In (рис. 2b) с симметрией C_s и направлением связи между атомами In и As расщепленного междуузлия под углом около 19° к направлению [001]. В зарядовом состоянии +2 наиболее энергетически выгодным является положение с симметрией C_{3v} , в котором атом As сдвинут в направлении [111] относительно тетраэдрического междуузлия в подрешетке P. Зависимость энергий формирования от уровня Ферми для междузельного As в InP показана на рис. 3.

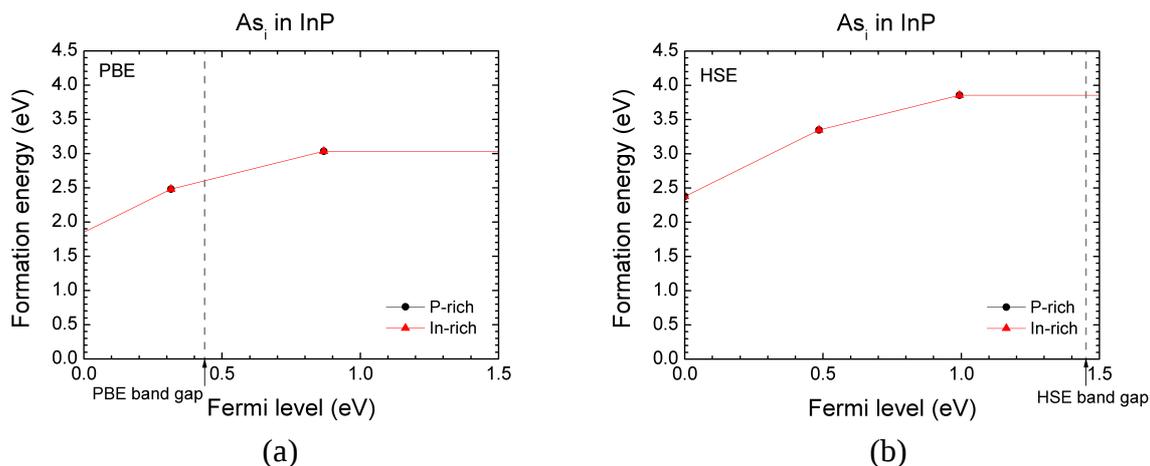


Рис. 3. Зависимость энергии формирования междузельного As в InP от уровня Ферми для As-обогащенных и In-обогащенных условий. Расчет в приближении обобщенного градиента с функционалом PBE для 64-атомной сверхъячейки (a) и расчет с гибридным функционалом HSE с $\alpha=0.275$ для 64-атомной сверхъячейки (b).

На рис. 4 показаны рассчитанные профили энергии для процесса миграции атома As на место вакансии фосфора в InP для различных зарядовых состояний.

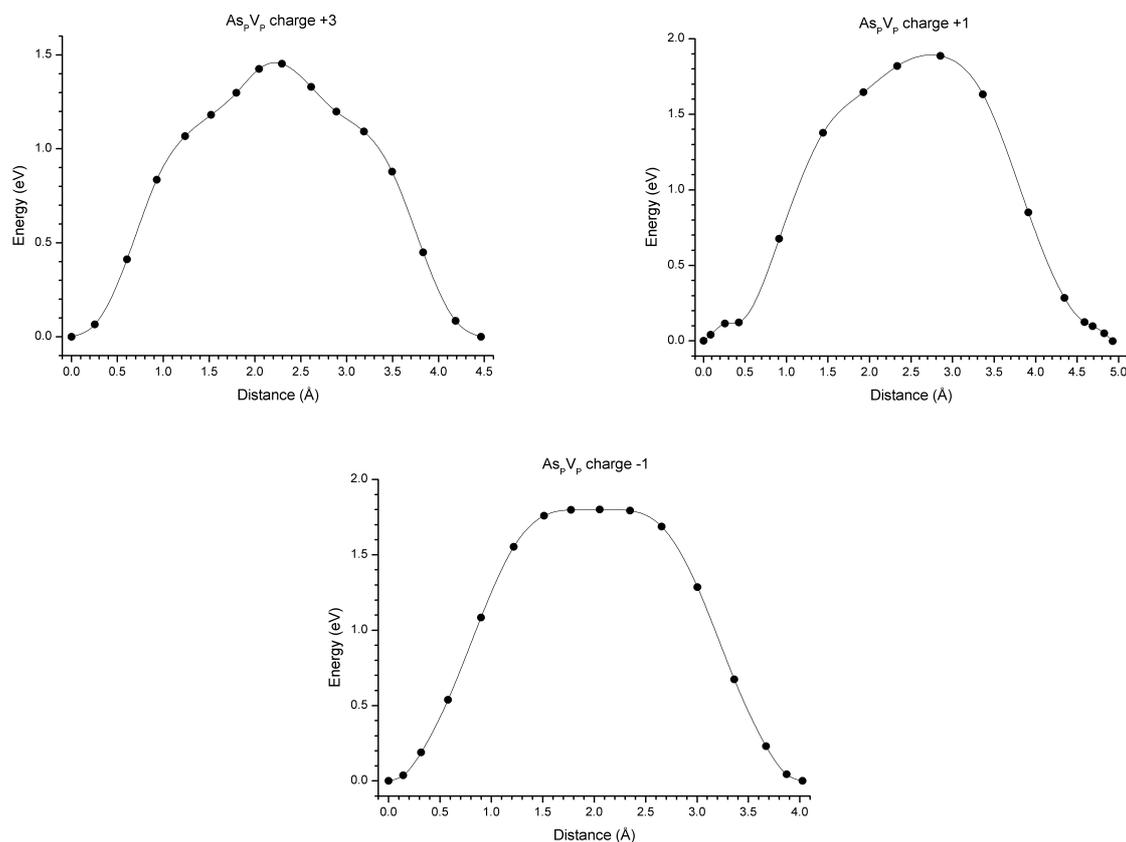


Рис. 4. Профили энергии для процесса миграции атома As в InP по вакансионному механизму для различных зарядовых состояний вакансии.

В таблице 1 приведены результаты расчета энергий миграционных барьеров и предэкспоненциальных множителей для коэффициентов диффузии As в InP и самодиффузии P в InP по вакансионному механизму.

Таблица 1. Миграционные барьеры и предэкспоненциальные множители для коэффициента диффузии As в InP по вакансионному механизму.

Заряд вакансии	E_b (eV)	D_0 (cm ² /s)
+3	1.45	$7.02 \cdot 10^{-3}$
+1	1.89	$7.70 \cdot 10^{-3}$
0	1.74	$8.45 \cdot 10^{-3}$
-1	1.80	$8.94 \cdot 10^{-3}$
-2	1.65	$8.03 \cdot 10^{-3}$
-3	1.76	$8.76 \cdot 10^{-3}$

В таблице 2 приведены результаты расчета энергий миграционных барьеров и предэкспоненциальных множителей для коэффициента диффузии As в InP по междоузельному механизму.

Таблица 2. Миграционные барьеры и предэкспоненциальные множители для коэффициента диффузии междоузельного As в InP.

Заряд As _i	E_b (eV)	D_0 (cm ² /s)
+2	0.52	$8.45 \cdot 10^{-3}$
+1	0.80	$8.88 \cdot 10^{-3}$
0	0.36	$9.55 \cdot 10^{-3}$

Рассчитанные энергии миграционных барьеров и предэкспоненциальные факторы коэффициента диффузии As в InP составляют для вакансионного механизма диффузии 1.5–1.9 эВ и $7.0 \cdot 10^{-3}$ – $8.9 \cdot 10^{-3}$ см²/с для различных зарядовых состояний вакансии, для междоузельного механизма диффузии 0.5 – 0.8 эВ и $8.5 \cdot 10^{-3}$ – $9.6 \cdot 10^{-3}$ см²/с для различных зарядовых состояний междоузельного атома As в InP.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Расчеты энергетической структуры дефектов, миграционных барьеров и миграционных траекторий атомов методами теории функционала плотности требовательны к вычислительным ресурсам, поэтому использование кластера является необходимым для выполнения расчетов.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

A1) Александров И.А., Дмитриев Д.В., Гаврилова Т.А., Журавлев К.С., Процессы диффузии атомов As в InP. XV Российская конференция по физике полупроводников, 3-7 октября 2022 г., Нижний Новгород, Россия, стр. 226 (2022).

Литература

- [1] D.V. Dmitriev, D.A. Kolosovsky, T.A. Gavrilova, A.K. Gutakovskii, A.I. Toropov, K.S. Zhuravlev, *Surface Science*, 710, 121861 (2021).
- [2] Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках (1972).
- [3] O. M. Khreis, W. P. Gillin, K. P. Homewood, *Phys. Rev. B*, 55, 15813 (1997).
- [4] S. F. Wee, M. K. Chai, and K. P. Homewood, W. P. Gillin, *J. Appl. Phys.* 82, 4842 (1997).
- [5] J. Bursik, D.V. Malakhov, Y. Wang, G.C. Weatherly, G.R. Purdy, *J. Appl. Phys.* 91, 9613 (2002).
- [6] J. Slotte, K. Saarinen, Ph. Ebert, *Phys. Rev. B* (2006).
- [7] F. Bollet, and W. P. Gillin, *J. Appl. Phys.* 101, 013502 (2007).
- [8] G. T. Barkema, N. Mousseau, *Phys. Rev. Lett.* 77, 4358 (1996).
- [9] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson. *J. Chem. Phys.* 113, 9901 (2000).
- [10] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, *Phys. Rev. B* 74, 205207 (2006).
- [11] K. Lévassieur-Smith, N. Mousseau, *J. Appl. Phys.* 103, 113502 (2008).
- [12] G. Zollo, F. Gala, *New J. Phys.* 14, 053036 (2012).
- [13] A. F. Wright, N. A. Modine, *J. Appl. Phys.* 120, 215705 (2016).
- [14] A. P. Seitsonen, R. Virkkunen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* 49, 5253 (1994).
- [15] R. Mishra, O. D. Restrepo, A. Kumar, W. Windl, *J. Mater. Sci.* 47, 7482 (2012).
- [16] H.A. Tahini, A. Chroneos, S.T. Murphy, U. Schwingenschlogl, R.W. Grimes, *J. Appl. Phys.* 114, 063517 (2013).
- [17] A. Chroneos, H. A. Tahini, U. Schwingenschlogl, R. W. Grimes, *J. Appl. Phys.* 116, 023505 (2014).
- [18] A. Hoglund, C.W.M. Castleton, S. Mirbt, *Phys. Rev. B* 77, 113201 (2008).
- [19] L. Pavesi, F. Piazza, A. Rudra, J. F. Carlin, and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* 44, 9052 (1991).
- [20] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 102, 016402 (2009).
- [21] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, *Physica Status Solidi (B)*, 248, 1067–1076 (2011).
- [22] N. Peterson, *J. Nucl. Mater.* 69-70, 3 (1978).
- [23] K. Compaan, Y. Haven, *Transactions of the Faraday Society* 52, 786 (1956).
- [24] H. Mehrer. *Diffusion in solids* (2007).
- [25] I.A. Aleksandrov, T.V. Malin, K.S. Zhuravlev, S.V. Trubina., S.B. Erenburg., B. Pecz, Y.V. Lebiadok, *Appl. Surf. Sci.*, 515, 146001 (2020).