Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

Тема работы

Миграционные барьеры диффузии атомов As и P в InP и InAs для вакансионного и непрямого междоузельного механизмов диффузии

Аннотация

Исследованы процессы диффузии атомов As и P в InP и InAs, атомная и энергетическая структура вакансий пятой группы и междоузельных атомов P и As в InP и InAs с использованием теории функционала плотности. Определены основные типы миграционных переходов, рассчитаны наиболее энергетически выгодные миграционные траектории и энергетические барьеры миграционных переходов для диффузии As и P в InP и InAs посредством вакансий и междоузельных атомов. В случае диффузии As и P в InP и InAs через междоузельные атомы реализуется непрямой междоузельный механизм. Междоузельные атомы имеют более высокие энергии формирования по сравнению с энергиями формирования вакансий, при этом полные энергии активации диффузии сравнимы для вакансионного и междоузельного механизмов.

Состав коллектива

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

Журавлев Константин Сергеевич, д.ф.-м.н., зав. лаб. ИФП СО РАН

Финансовая поддержка

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФП СО РАН № FWGW-2022-0005.

Научное содержание работы

1. Постановка задачи.

Гетероструктуры на основе соединений A_3B_5 на подложках InP перспективны для создания оптоэлектронных приборов спектрального диапазона 1.3-1.6 мкм: полупроводниковых лазеров, фотоприемников, однофотонных излучателей, а также для создания полевых и биполярных транзисторов и фотонных интегральных схем. Диффузия атомов в гетероструктурах влияет на резкость профиля состава на гетерограницах, поэтому её необходимо учитывать при расчете параметров приборных структур и при выборе режимов роста гетероструктур и изготовления приборов. В настоящей работе проведены расчёты энергий миграционных барьеров и миграционных траекторий для диффузии атомов As и P в InP и InAs посредством вакансий и междоузельных атомов, энергий формирования вакансий фосфора в InP, вакансий мышьяка в InAs и междоузельных атомов As и P в InP и InAs, проведена оценка энергий активации и предэкспоненциальных факторов для коэффициентов диффузии As и P в InP и InAs. Проведено сравнение результатов расчета с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

2. Современное состояние проблемы.

Для теоретического описания процессов диффузии применяются различные континуальные модели [1–3], а также кинетические Монте-Карло модели [4, 5] и молекулярная динамика [6, 7]. Ключевыми параметрами континуальных и Монте-Карло моделей являются энергетические барьеры диффузии атомов, а также энергии формирования дефектов, участвующих в процессе диффузии, которые определяют их концентрацию для равновесного случая. Для определения этих параметров используется подгонка экспериментальных результатов и расчеты неэмпирическими методами [8]. Расчет этих параметров с помощью теории функционала плотности полезен тем, что он позволяет получить теоретически обоснованную оценку этих параметров, а также получить информацию о наиболее вероятных типах переходов атомов, определяющих микроскопический механизм диффузии. Из соединений

A_3B_5 со структурой сфалерита процессы диффузии наиболее изучены в арсениде галлия [9–12]. Известны расчеты энергетических барьеров диффузии вакансий Ga и As в GaAs [9, 13], междоузельных атомов Ga [10, 14] и As [11, 12] в GaAs, кремния в GaAs [15]. Процессы диффузии в InP и InAs менее исследованы теоретически. Известны расчеты энергетической структуры дефектов в InP [16–19], расчеты миграционных барьеров диффузии Zn в InP [20], нейтральных собственных дефектов и кремния в InAs [21], кремния в InGaAs [22]. Можно заключить, что для таких фундаментально важных процессов как самодиффузия P в InP и As в InAs, диффузия As в InP и P в InAs теоретический расчет энергетических барьеров диффузии и миграционных траекторий является актуальной задачей.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Расчеты атомной структуры и энергий формирования вакансий и междоузельных атомов в InP и InAs проводились с использованием теории функционала плотности в программном пакете Quantum Espresso [23, 24] для сверхъячеек, соответствующих 64 и 216 атомам объемных InP и InAs. Расчеты энергий формирования дефектов проводились как с использованием приближения обобщенного градиента с функционалом PBE [25], так и с использованием гибридного функционала HSE [26, 27]. Расчеты с гибридным функционалом проведены для 64-атомных сверхъячеек, со стандартным значением доли Хартри-Фоковского взаимодействия α=0.25, что даёт значения ширины запрещенной зоны InP E_g=1.419 эВ и InAs E_g=0.507 эВ, согласующиеся с экспериментом для InP E_g=1.424 эВ [28] и InAs E_g=0.417 эВ [28]. Для расчетов с функционалом PBE использовались оптимизированные сохраняющие норму псевдопотенциалы Вандербильта [29, 30]. Для расчетов с гибридным функционалом HSE использовались псевдопотенциалы того же типа, но сгенерированные без нелинейной коррекции ядра с использованием программы ONCVPSP [29]. Энергия отсечки для волновых функций составляла 80 Ry, что даёт сходимость полной энергии 0.3 meV/atom в случае функционала PBE и 4 meV/atom в случае функционала HSE. Для расчетов дефектов использовалась сетка k-точек 2×2×2 сдвинутая на половину шага сетки относительно Г-точки по каждой координате, что даёт сходимость полной энергии 1 meV/atom. Для релаксации атомной структуры использовались следующие критерии сходимости: для полной энергии 10^{-5} Ry, для сил 10^{-4} eV/Å. Спиновая поляризация учитывалась в коллинеарном приближении. Для учета взаимодействия сверхъячеек с заряженными дефектами проводилась корректировка полной энергии методом, предложенным в работах [31, 32], с использованием экспериментальных значений диэлектрической проницаемости InP ε=12.55 [33] и InAs ε=15.15 [34]. Энергии миграционных барьеров и миграционные траектории рассчитывались методом упругой ленты с забирающимся изображением [35] в приближении обобщенного градиента с функционалом PBE для 64-атомной сверхъячейки.

4. Полученные результаты.

Рассчитана атомная структура и энергии формирования вакансий элементов пятой группы и междоузельных атомов P и As в InP и InAs и определены группы симметрии термодинамически стабильных конфигураций этих дефектов. Определены основные типы миграционных переходов для найденных конфигураций. Рассчитаны наиболее энергетически выгодные миграционные траектории и энергетические барьеры миграционных переходов. В случае диффузии As и P в InP и InAs через междоузельные атомы реализуется непрямой междоузельный механизм. Энергии миграционных барьеров для вакансионного механизма диффузии составляют 1.60–1.86 эВ для As в InP, 1.73–2.01 эВ для P в InP, 1.51–1.79 эВ для As в InAs, 1.74–2.02 эВ для P в InAs, для различных зарядовых состояний. Для непрямого междоузельного механизма диффузии энергии миграционных барьеров ниже, чем для вакансионного механизма и составляют 0.49–0.57 эВ для As в InP, 0.39–0.52 эВ для P в InP, 0.32–0.37 эВ для As в InAs, 0.26–0.40 эВ для P в InAs, для различных зарядовых состояний.

Междоузельные атомы As и P в InP и InAs имеют более высокие энергии формирования,

по сравнению с вакансиями в подрешётке пятой группы. Полные энергии активации диффузии сравнимы для вакансионного и непрямого междоузельного механизмов. Вакансионный механизм диффузии даёт меньшие энергии активации коэффициента диффузии в случае In-обогащённых условий для диффузии P и As в InP, диффузии As в InAs и диффузии P в InAs p-типа. Непрямой междоузельный механизм диффузии даёт меньшие энергии активации коэффициента диффузии P и As для P-обогащённых условий в InP и As-обогащённых условий в InAs, а также в случае In-обогащённых условий для диффузии P в InAs n-типа.

Проведена оценка температурных зависимостей коэффициентов диффузии вакансий элементов пятой группы в InP и InAs и атомов замещения As и P в InP и InAs по вакансионному и непрямому междоузельному механизмам. Результаты расчётов энергетических барьеров согласуются с экспериментальными данными, известными из литературы. Полученные результаты будут полезны для моделирования диффузионных процессов, происходящих в различных экспериментальных условиях в структурах на основе InP и InAs.

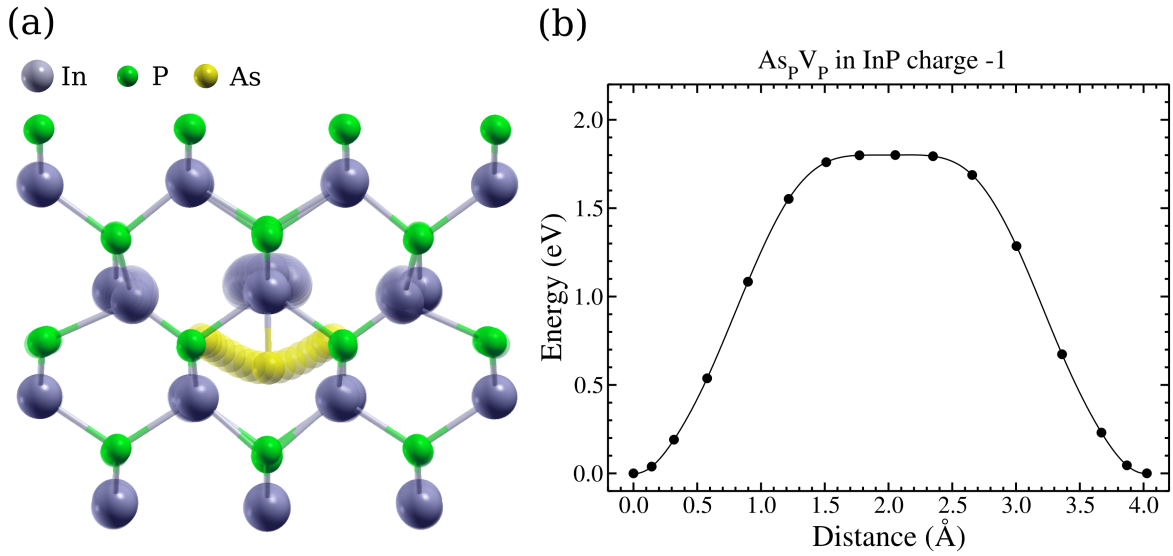

Рис. 1. Конфигурация атомов в седловой точке и миграционная траектория для перехода атома As на место вакансии P в InP для зарядового состояния –1 (a) и энергетический профиль этого перехода (b).

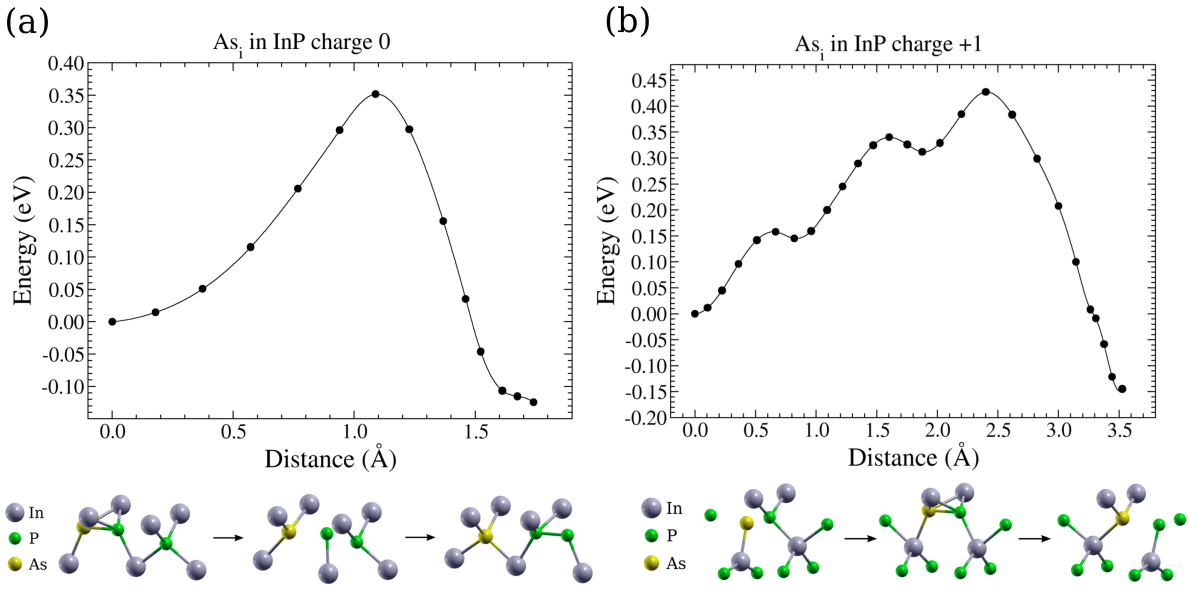

Рис. 2. Энергетические профили и схемы переходов для процессов миграции атома As в InP по непрямому междоузельному механизму для зарядовых состояний 0 (a) и +1 (b).

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) I. A. Aleksandrov, K. S. Zhuravlev, Migration barriers for diffusion of As and P atoms in InP and InAs via vacancies and interstitial atoms, Acta Materialia 270, 119854 (2024). (IF 8.3, DOI:10.1016/j.actamat.2024.119854) https://arxiv.org/pdf/2404.01607

Литература

[1] H. Bracht, Phys. Rev. B 75, 035210 (2007).
[2] J. Bursik, D.V. Malakhov, Y. Wang, G.C. Weatherly, G.R. Purdy, J. Appl. Phys. 91, 9613 (2002).
[3] H. Zimmermann, U. Gösele, T.Y. Tan, Appl. Phys. Lett. 62, 75 (1993).
[4] I. Martin-Bragado, R. Borges, J.P. Balbuena, M. Jaraiz, Prog. Mater. Sci. 92, 1–32 (2018).
[5] R. Chen, S.T. Dunham, Phys. Rev. B 83, 134124 (2011).
[6] P.E. Blöchl, E. Smargiassi, R. Car, D.B. Laks, W. Andreoni, S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 70, 2435 (1993).
[7] M. Posselt, F. Gao, H. Bracht, Phys. Rev. B 78, 035208 (2008).
[8] M. Mantina, Y. Wang, L. Chen, Z. Liu, C. Wolverton, Acta Mater. 57, 4102 (2009).
[9] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, Phys. Rev. B 74, 205207 (2006).
[10] K. Levasseur-Smith, N. Mousseau, J. Appl. Phys. 103, 113502 (2008).
[11] G. Zollo, F. Gala, New J. Phys. 14, 053036 (2012).
[12] A.F. Wright, N.A. Modine, J. Appl. Phys. 120, 215705 (2016).
[13] F. El-Mellouhi, N. Mousseau, Appl. Phys. A 86, 309 (2006).
[14] J.T. Schick, C.G. Morgan, AIP Adv. 1, 032161 (2011).
[15] M. Reveil, P. Clancy, Acta Mater. 186, 555 (2020)
[16] A.P. Seitsonen, R. Virkkunen, M.J. Puska, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 49, 5253 (1994).
[17] R. Mishra, O.D. Restrepo, A. Kumar, W. Windl, J. Mater. Sci. 47, 7482 (2012).
[18] H.A. Tahini, A. Chroneos, S.T. Murphy, U. Schwingenschlögl, R.W. Grimes, J. Appl. Phys. 114, 063517 (2013).
[19] A. Chroneos, H.A. Tahini, U. Schwingenschlögl, R.W. Grimes, J. Appl. Phys. 116, 023505, (2014).
[20] A. Höglund, C.W.M. Castleton, S. Mirbt, Phys. Rev. B 77, 113201 (2008).
[21] M. Reveil, H.-L. Huang, H.-T. Chen, J. Liu, M.O. Thompson, P. Clancy, Langmuir 33, 11484 (2017).
[22] M. Reveil, J. Wang, M.O. Thompson, P. Clancy, Acta Mater. 140, 39 (2017).
[23] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, J. Phys.: Condens. Matter 21, 395502 (2009).
[24] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A.O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, J. Phys.: Condens. Matter 29, 465901 (2017).
[25] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003).
[26] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 124, 219906 (2006).

[27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
[28] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
[29] D.R. Hamann, Phys. Rev. B 88, 085117 (2013).
[30] M. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. Verstraete, D. Hamann, X. Gonze, G.-M. Rignanese, Comput. Phys. Comm. 226, 39 (2018).
[31] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 102, 016402 (2009).
[32] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, Phys. Status Solidi (b) 248, 1067 (2010).
[33] R. Neidert, S. Binari, T. Weng, Electron. Lett. 18, 987 (1982).
[34] M. Hass, B. Henvis, J. Phys. Chem. Solids 23, 1099 (1962).
[35] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113, 9901 (2000).