

Влияние содержания In и Al на характеристики собственных дефектов в квантовых точках на основе арсенида галлия

© Т.В. Безъязычная, В.М. Зеленковский, Г.И. Рябцев*, М.М. Соболев[†]

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

* Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 мая 2003 г. Принята к печати 20 мая 2003 г.)

Квантово-химическим неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследовано влияние индия и алюминия на свойства дефектного комплекса As_{Ga} (мышьяк, замещающий галлий в узле кристаллической решетки) в квантовых точках на основе арсенида галлия. Показано, что дефект As_{Ga} может существовать в стабильном и метастабильном состояниях. Увеличение содержания индия или алюминия повышает вероятность формирования дефекта As_{Ga} в стабильном состоянии, причем данный эффект сильнее проявляется при введении в квантовые точки атомов индия. Энергия активации перехода между стабильным и метастабильным состояниями варьируется от 0.886 до 2.049 эВ в зависимости от стехиометрического состава квантовых точек. Возникновение дефекта As_{Ga} приводит к появлению в запрещенной зоне двух глубоких уровней.

1. Введение

Процесс формирования квантовых точек (КТ) на основе $In(GaAs)$ методом самоорганизованного роста сопровождается возникновением структурных дефектов, способных оказывать влияние на характеристики оптоэлектронных приборов с квантово-размерными активными слоями [1-6]. В качестве такого рода дефектов может выступать собственный дефект, обозначаемый в литературе как $EL2$ [5,7,8]. Он проявляется как в легированном, так и в нелегированном $GaAs$, и его концентрация может достигать больших значений.

В литературе нет однозначного мнения не только об атомном составе дефекта $EL2$, но и о его влиянии на электронные и оптические свойства кристаллов. Отмечается, что $EL2$ обладает термической и оптической метастабильностью, связанной с перестройкой структуры дефекта [9,10]. Предполагается, что он представляет собой комплекс As_{Ga} (атом мышьяка, замещающий галлий в узле кристаллической решетки) и его агрегации с другими дефектами в $GaAs$ [11-13]. Высказывается мнение [14], что метастабильность дефекта $EL2$ можно объяснить переходом атома мышьяка из узла кристаллической решетки, занимаемого обычно атомом галлия, в междоузлие и образованием комплекса As_{Ga} с вакансией атома галлия. Влияние содержания примесных атомов, способных входить в состав КТ на основе $GaAs$, на характеристики $EL2$ не изучалось.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния содержания индия и алюминия на свойства дефекта As_{Ga} в КТ на основе арсенида галлия. Процесс дефектообразования изучался с помощью квантово-химического неэмпирического подхода ССП МО ЛКАО (метод самосогласованного поля, представляющий каждую мо-

лекулярную орбиталь линейной комбинацией атомных орбиталей). Компьютерное моделирование проводилось в кластерном приближении, заключающемся в том, что из объема кристалла вырезался ограниченный фрагмент, начальные положения атомов которого соответствовали их положениям в узлах реальной кристаллической решетки.

2. Методика расчета

Расчеты параметров дефекта As_{Ga} проводились с помощью программного пакета GAMESS [15,16]. Использовался базисный набор MINI, позволяющий достаточно точно рассчитывать энергию химических связей и межмолекулярных взаимодействий в кристаллических соединениях [17]. В качестве кластерной модели был выбран 26-атомный фрагмент кристаллической решетки КТ на основе $GaAs$ (рис. 1). Оборванные связи на границе кластера замыкались атомами водорода (30 атомов), что позволило исключить искажения электронной структуры, возникающие под влиянием неспаренных электронов на поверхности кластера. Граничные атомы водорода позволяют приближенно учитывать при моделировании поверхность раздела квантовой точки с матрицей.

С целью моделирования собственного точечного дефекта As_{Ga} атом галлия в узле кристаллической решетки (в центре кластера) заменялся атомом мышьяка. Длина связи $Ga-As$ в кластере выбиралась равной 2.44 Å, при этом постоянная решетки соответствовала постоянной решетки объемного кристалла $GaAs$ — 5.65 Å. Влияние содержания индия и алюминия на характеристики такого дефекта моделировалось путем замены части атомов Ga на атомы Al или In в определенном процентном соотношении (от 10 до 40%).

[†] E-mail: m.sobolev@mail.ioffe.ru

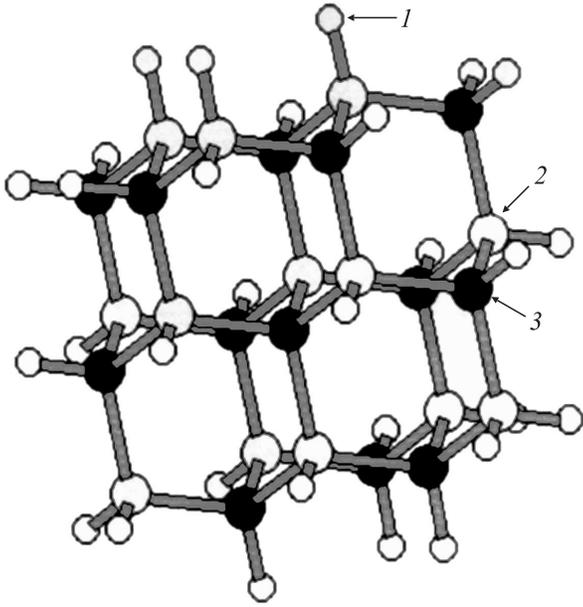


Рис. 1. Модель 26-атомного кластера GaAs: 1 — атомы H, 2 — атомы Ga, 3 — атомы As.

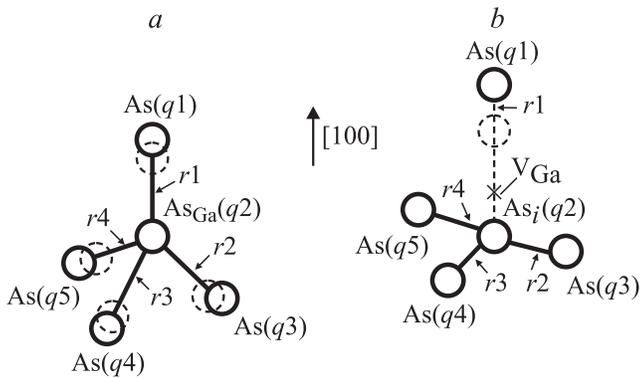


Рис. 2. Структура дефекта As_{Ga} , полученная в результате расчетов кластеров GaAs, $Al_{1-x}Ga_xAs$ и $In_{1-x}Ga_xAs$: *a* — „стабильное“ состояние, *b* — „метастабильное“ состояние.

Для расчета структуры дефекта проводилась полная градиентная оптимизация геометрических характеристик кластера (длины связей, валентные и торсионные углы) в пределах первой координационной сферы. Данный подход позволяет определить релаксацию кристаллической решетки в области дефекта с учетом влияния кристаллического поля окружения.

3. Результаты и обсуждение

В результате вычислений параметров GaAs кластеров, содержащих алюминий и индий, на поверхности потенциальной энергии системы были обнаружены два минимума, различающиеся по величине энергии. Как оказалось, они соответствуют двум относительно устойчивым структурным состояниям дефекта As_{Ga} в класте-

ре. Их мы будем называть в дальнейшем „стабильное“ и „метастабильное“ состояния. Подобного рода дефектные структуры ранее рассматривались в [18] применительно к нелегированному арсениду галлия.

На рис. 2 показаны структуры, соответствующие стабильному и метастабильному состояниям дефекта As_{Ga} , а в табл. 1 приведены величины межатомных расстояний r и зарядов на атомах q , входящих в состав кластеров GaAs, $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$, $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$, $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$, $In_{0.1}Ga_{0.9}As$, $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ и $In_{0.4}Ga_{0.6}As$.

Как видно из рис. 2, при замещении атома галлия атомом мышьяка в узле кристаллической решетки ее структура в области дефекта искажается. При образовании стабильного состояния все связи $As_{Ga}-As$ несколько удлиняются, по сравнению со связью Ga–As, симметрично во всех направлениях (рис. 2, *a*, табл. 1). После релаксации ближайшего окружения атом As_{Ga} остается в узле решетки, что объясняется меньшей прочностью связи $As_{Ga}-As$ по сравнению со связью Ga–As. В метастабильном состоянии дефекта As_{Ga} три атома As остаются на своих местах, а четвертый, с пониженным координационным числом, смещается к плоскости связанных с ним трех атомов галлия (рис. 2, *b*, табл. 1). Атом мышьяка, замещающий галлий, сдвигается в направлении междоузлия и располагается чуть ниже плоскости, образованной тремя связанными с ним атомами мышьяка. Метастабильное состояние дефекта As_{Ga} можно рассматривать как комплекс вакансии галлия V_{Ga} и атома мышьяка в междоузлии.

Анализ распределения зарядов на атомах кластера GaAs, моделирующего бездефектную решетку, свидетельствует о том, что атом мышьяка, находящийся в узле, обладает отрицательным зарядом ($-0.32e$). Это означает, что атом As принимает на себя часть электронной плотности атомов галлия. В метастабильном дефектном состоянии As_{Ga} заряд на атоме As становится практически равным нулю ($q_2 = +0.06e$, табл. 1), при этом мышьяк находится в трехвалентном состоянии, обычном для его ковалентных молекулярных соединений.

С возникновением дефекта распределение зарядов в кластере изменяется. В стабильном состоянии дефекта As_{Ga} атом мышьяка находится в узле решетки и образует четыре связи As–As. Как видно из табл. 1, в данном случае атом As приобретает значительный положительный заряд $q_2 = +0.35e$, иными словами, большая часть электронной плотности переходит с атома As_{Ga} на соседние атомы. Такое перераспределение электронной плотности может быть причиной появления в запрещенной зоне кристалла (Al,Ga)As глубоких донорных уровней, связываемых со свойствами дефекта $EL2$ [5,7,8].

Следует отметить, что суммарный заряд дефекта As_{Ga} практически одинаков для стабильного и метастабильного состояний, однако его распределения между атомами в области дефекта существенно различны в различных состояниях. Добавление атомов Al или In в решетку GaAs существенно не изменяет величин зарядов на атомах и структурных параметров дефекта как в стабильном, так и в метастабильном состояниях (табл. 1).

Таблица 1. Расстояния между атомами и заряды на атомах в зависимости от процентного содержания Al, In для стабильного и метастабильного состояний дефекта As_{Ga} в соединениях GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ и $In_xGa_{1-x}As$

Соединение	Стабильное состояние								
	Расстояния между атомами, Å				Заряды на атомах, ед. заряда электрона				
	r^1	r^2	r^3	r^4	q^1	q^2	q^3	q^4	q^5
GaAs	2.60	2.59	2.60	2.59	-0.48	+0.35	-0.38	-0.39	-0.39
$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$	2.60	2.59	2.60	2.60	-0.49	+0.35	-0.38	-0.39	-0.39
$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$	2.60	2.59	2.60	2.60	-0.49	+0.35	-0.38	-0.40	-0.39
$Al_{0.4}Ga_{0.6}As$	2.60	2.59	2.60	2.60	-0.49	+0.35	-0.40	-0.40	-0.39
$In_{0.1}Ga_{0.9}As$	2.60	2.56	2.61	2.56	-0.40	+0.35	-0.38	-0.40	-0.50
$In_{0.2}Ga_{0.8}As$	2.63	2.54	2.55	2.55	-0.42	+0.35	-0.41	-0.37	-0.51
$In_{0.4}Ga_{0.6}As$	2.63	2.54	2.53	2.58	-0.42	+0.36	-0.40	-0.40	-0.52
	Метастабильное состояние								
GaAs	3.46	2.43	2.43	2.43	-0.50	+0.06	-0.24	-0.36	-0.24
$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$	3.46	2.43	2.43	2.43	-0.50	+0.06	-0.24	-0.38	-0.24
$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$	3.46	2.43	2.43	2.43	-0.50	+0.06	-0.24	-0.26	-0.24
$Al_{0.4}Ga_{0.6}As$	3.46	2.43	2.43	2.43	-0.50	+0.06	-0.26	-0.26	-0.38
$In_{0.1}Ga_{0.9}As$	3.48	2.41	2.40	2.40	-0.50	+0.06	-0.23	-0.40	-0.24
$In_{0.2}Ga_{0.8}As$	3.50	2.40	2.39	2.39	-0.51	+0.06	-0.23	-0.40	-0.27
$In_{0.4}Ga_{0.6}As$	3.49	2.40	2.39	2.38	-0.51	+0.07	-0.29	-0.27	-0.40

Таблица 2. Разность энергий стабильного и метастабильного состояний ΔE , а также энергия активации E_a перехода из стабильного в метастабильное состояние дефекта As_{Ga} при различном процентном содержании Al, In в соединениях GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ и $In_xGa_{1-x}As$

	GaAs	$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$	$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$	$Al_{0.4}Ga_{0.6}As$	$In_{0.1}Ga_{0.9}As$	$In_{0.2}Ga_{0.8}As$	$In_{0.4}Ga_{0.6}As$
$\Delta E, \text{эВ}$	0.70	0.71	0.73	0.74	0.85	0.88	0.90
$E_a, \text{эВ}$	1.05	1.86	1.86	0.97	2.05	0.89	1.84

Вместе с тем с увеличением содержания алюминия или индия в решетке GaAs заметно изменяются энергетические характеристики дефекта As_{Ga} .

В табл. 2 представлены разности энергий стабильного и метастабильного состояний ΔE и энергия активации E_a перехода из стабильного в метастабильное состояние дефекта As_{Ga} при различном процентном содержании Al, In в GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ и $In_xGa_{1-x}As$. Величина ΔE характеризует относительную вероятность образования структур, соответствующих стабильному и метастабильному дефектным состояниям кристалла. Как следует из табл. 2, повышение содержания как Al, так и In ведет к росту вероятности существования дефекта As_{Ga} в стабильном состоянии. Данный эффект проявляется сильнее при внедрении в кристалл атомов индия.

Для оценки величины E_a были рассчитаны структуры соответствующих переходных состояний. Эти структуры определялись исходя из предполагаемого пути перемещения атома мышьяка из узла (стабильное) в междоузлие (метастабильное состояние дефекта) с учетом симметрии кристаллической решетки. Схематично перемещение атома мышьяка из узла решетки в междоузлие, соответствующее переходу дефекта из стабильного со-

стояния с метастабильное, показано на рис. 3. В результате расчетов на поверхностях потенциальных энергий для каждого из кластеров, моделирующих различное содержание Al или In в решетке, были найдены точки экстремумов, соответствующие структурам, в которых атом As находится в плоскости трех связанных с ним атомов As. Энергия активации E_a определялась как разность полных энергий кластера в точке экстремума (переходном состоянии) и в стабильном состоянии.

Из табл. 2 видно, что введение в кристаллическую решетку GaAs алюминия или индия приводит к повышению энергии активации перехода между стабильным и метастабильным состоянием дефекта. Немонотонная зависимость величины E_a от содержания индия может свидетельствовать о влиянии распределения индия в кристалле на энергию активации. Для более корректной оценки степени взаимосвязи E_a с содержанием In, по-видимому, следует увеличивать число атомов в кластерах. При содержании алюминия в пределах 10–20% значение энергии активации практически не изменяется. Вместе с тем при 40% содержания Al энергия активации резко падает, что может свидетельствовать о значительном изменении энергетических характеристик кристаллической решетки в области дефекта.

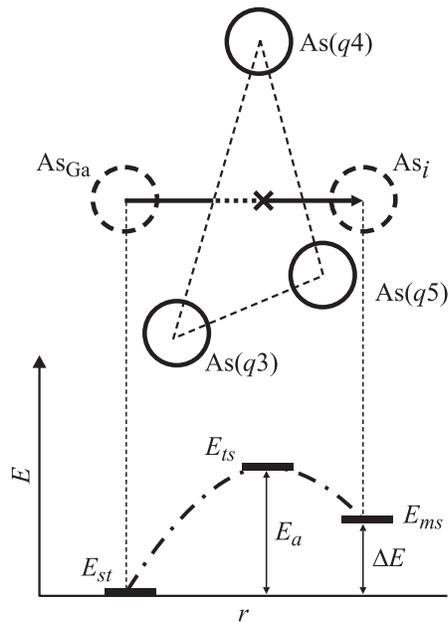


Рис. 3. Схема перехода дефекта из стабильного (As_{Ga}) в метастабильное ($As_i + V_{Ga}$) состояние: E_{st} — полная энергия кластера в стабильном состоянии, E_{ts} — энергия переходного состояния, E_{ms} — полная энергия метастабильного состояния. Знаком "x" отмечено положение атома мышьяка, соответствующее переходному состоянию.

Ограниченные размеры кластеров, использованных в нашей работе, не позволяют точно описать зонную структуру исследованных материалов. Тем не менее на основании рассчитанных собственных значений энергий и собственных векторов соответствующих молекулярных орбиталей была произведена оценка вклада дефекта As_{Ga} в энергетическую структуру кластера. Как оказалось, данный дефект приводит к появлению в запрещенной зоне двух глубоких уровней, что качественно согласуется с результатами [14]. По нашим оценкам, положение этих уровней относительно потолка валентной зоны для нелегированного арсенида галлия составляет $E_{S1} = 0.40$ эВ, $E_{S2} = 1.26$ эВ в случае стабильного и $E_{M1} = 0.23$ эВ, $E_{M2} = 1.32$ эВ в случае метастабильного состояний. Добавление индия или алюминия слабо сказывается на положениях уровней E_{S1} , E_{S2} и E_{M1} , в то время как энергия, соответствующая E_{M2} , уменьшается на 0.26 эВ. При 40% содержания In/Al в метастабильном состоянии дефекта As_{Ga} проявляется только один уровень E_{M1} .

4. Заключение

С помощью квантово-химического неэмпирического метода ССП МО ЛКАО исследовано влияние содержания атомов индия и алюминия на свойства дефекта As_{Ga} в КТ на основе арсенида галлия. Показано, что дефект As_{Ga} может существовать в стабильном и метастабильном состояниях, различающихся струк-

турными, электронными и энергетическими характеристиками. Повышение содержания как индия, так и алюминия ведет к росту вероятности формирования дефекта As_{Ga} в стабильном состоянии, причем данный эффект сильнее проявляется при введении в КТ атомов индия. Энергия активации перехода между стабильным и метастабильным состояниями варьируется от 0.886 до 2.049 эВ в зависимости от стехиометрического состава КТ. Возникновение дефекта As_{Ga} приводит к появлению в запрещенной зоне материала двух глубоких уровней, на положения которых также влияют атомы индия или алюминия.

Работа выполнялась при частичной поддержке фонда SCOPES 2000–2003, проект № 7 SUP JO62392, научной программы „Физика твердотельных наноструктур“, РФФИ (проект 00-03-16703).

Авторы выражают благодарность А.Л. Гурскому за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

Список литературы

- [1] M. Sugawara, K. Mukai, H. Shoji. Appl. Phys. Lett., **71**, 2791 (1997).
- [2] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 3 (1998).
- [3] Чжао Чжень, Д.А. Бедарев, Б.В. Воловик, Н.Н. Леденцов, А.В. Лунев, М.В. Максимов, А.Ф. Цацульников, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, А.Р. Ковш, В.М. Устинов, П.С. Копьев. ФТП, **33**, 91 (1999).
- [4] М.М. Соболев, И.В. Кочнев, В.М. Лантратов, Н.А. Черкашин, В.В. Емтсев. Physica B, **273-274**, 959 (1999).
- [5] М.М. Соболев, И.В. Кочнев, В.М. Лантратов, Н.А. Берт, Н.А. Черкашин, Н.Н. Леденцов, Д.А. Бедарев. ФТП, **34**, 200 (2000).
- [6] М.М. Соболев, И.В. Кочнев, В.М. Лантратов, Н.Н. Леденцов. ФТП, **35**, 1228 (2001).
- [7] G.M. Martin. Appl. Phys. Lett., **39**, 747 (1981).
- [8] G.A. Baraff, M. Schluter. Phys. Rev. B, **35**, 6154 (1987).
- [9] A. Chantre, D. Bois. Phys. Rev. B, **31**, 7979 (1985).
- [10] J.J. Van Kooten, G.A. Waller, C.A.J. Ammerlaan. Phys. Rev. B, **30**, 4564 (1984).
- [11] J.F. Wager, J.A. Van Vechten. Phys. Rev. B, **35**, 1269 (1987).
- [12] G.A. Baraff, M. Schluter. Phys. Rev. Lett., **55**, 2340 (1985).
- [13] H.J. Von Bardeleben, D. Stievard, D. Deresmes, A. Huber, J.C. Bourgoin. Phys. Rev. B, **34**, 7192 (1986).
- [14] J. Dabrovskii, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **40**, 10391 (1989).
- [15] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comp. Chem., **14**, 1347 (1993); A.A. Granovsky. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
- [16] M. Dupuis, J.D. Watts, H.O. Villar, G.J.B. Hurst. Comput. Phys. Commun., **52**, 415 (1989).
- [17] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki. *Gaussian basis Sets for Molecular Calculations* (Amsterdam, Elsevier, 1984).
- [18] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. Lett., **60**, 2187 (1988).

Редактор Л.В. Беляков

Effect of In and Al content on characteristics of intrinsic defects in gallium arsenide-based quantum dots

T.V. Bezyazychnaya, V.M. Zelenkovskii, G.I. Ryabtsev,
M.M. Sobolev⁺*

Institute of Physical Organic Chemistry,
National Academy of sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

* B.I. Stepanov Institute of Physics,
National Academy of sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Using quantum-chemical non-empirical SCF MO LCAO technique, the influence of indium and aluminium on properties of As_{Ga} defect complex (arsenic substituting gallium in a crystal lattice site) in quantum dots on the base of gallium arsenide has been investigated. It is shown that As_{Ga} defect can exist both in stable and metastable states. The increase in indium or aluminium content enhances a probability of the As_{Ga} defect formation in the stable state, this effect becoming strongly apparent for quantum dot when indium atoms are added. Activation energy for the stable-metastable state transition is varied within 0.886–2.049 eV depending on quantum dot stoichiometry. Origin of As_{Ga} defect leads to manifestation of two deep levels in the band gap.