

УДК 621.315.592

# Структурные и энергетические характеристики собственных дефектов вакансионного типа в двусно-напряженной решетке GaN

© Т.В. Безъязычная, В.М. Зеленковский, А.Л. Гурский, Г.И. Рябцев<sup>†</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь

(Получена 18 декабря 2007 г. Принята к печати 4 февраля 2008 г.)

Для двусно-напряженных кластеров GaN квантово-химическим методом в приближении ССП МО ЛКАО рассчитаны структура, заряды и энергии образования собственных вакансий галлия и азота с учетом релаксации кристаллического окружения. Установлено, что применение подложек, вносящих в эпитаксиальный слой напряжения сжатия или растяжения, оказывает влияние на концентрации собственных точечных дефектов вакансионного типа. Наиболее сильно данный эффект проявляется в подрешетке азота в кристаллической решетке GaN, особенно при ее растяжении, т.е. при эпитаксиальном росте нитрида галлия на кремниевой подложке. Перераспределение электронной плотности в области дефекта при сжатии или растяжении решетки может быть причиной изменения положения электронных уровней дефектов в запрещенной зоне кристалла.

PACS: 71.15.Ap, 71.55.Eq

## 1. Введение

Полупроводниковые эпитаксиальные структуры на основе нитрида галлия являются базовыми элементами сверхъярких светодиодов и инжекционных лазеров видимого и ультрафиолетового (УФ) диапазонов, перспективных для создания высокоэффективных систем освещения и устройств хранения информации повышенной емкости. Характеристики данных структур во многом определяются механическими напряжениями, вносимыми в эпитаксиальные слои в процессе их роста. Одна из основных причин возникновения таких напряжений заключается в рассогласовании параметров решетки GaN и подложки. Как правило, в качестве подложечного материала используется сапфир [1]. В последнее время сапфир все чаще заменяется на более дешевый и более технологичный кремний, имеющий, однако, довольно значительное рассогласование с GaN по параметру решетки [2–5].

Настоящая работа посвящена квантово-химическим расчетам структуры и энергий образования собственных точечных дефектов вакансионного типа в решетке GaN (вакансий галлия  $V_{\text{Ga}}$  и вакансий азота  $V_{\text{N}}$ ) при деформации усилием сжатия (эпитаксиальный рост на сапфировой подложке) или растяжения (эпитаксиальный рост на подложке из кремния).

## 2. Методика расчета

Известные из литературы работы по расчетам примесных и собственных дефектов в нитридных полупроводниках посвящены в большинстве случаев изучению уровней, возникающих в запрещенной зоне, связанных с дефектными или примесными центрами. Такого рода

исследования, в частности, проводились в [5,6] методами LMTO (linear muffin-tin orbital method) и DFT (density-functional theory) применительно к собственным вакансиям и межузельным атомам в нитриде галлия и нитриде алюминия. Были рассчитаны энергии образования дефектов и проанализировано влияние эффекта сжатия кристаллической решетки на положение уровней в запрещенной зоне. В [7] методом функционала плотности рассчитывались энергии образования и структура собственных дефектов в объемном GaN. Влияние механических напряжений, в особенности напряжений растяжения, на структурные и энергетические свойства дефектов в нитриде галлия детально не изучалось.

В настоящей статье структурные и электронные параметры вакансии галлия и вакансии азота в нитриде галлия рассчитывались квантово-химическим неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО (метод самосогласованного поля, представляющий каждую молекулярную орбиталь в виде линейной комбинации атомных орбиталей). Для расчетов использовалось кластерное приближение, заключающееся в том, что из объема кристалла вырезается ограниченный фрагмент, начальные положения атомов которого соответствуют их положениям в узлах реальной кристаллической решетки. Все расчеты проводились с помощью программного пакета GAMESS [8]. Волновые функции атомов описывались базисным набором MINI [9]. Использование данного базисного набора позволяет достаточно точно рассчитывать энергии химических связей в кристаллических соединениях.

В качестве кластерной модели был выбран 68-атомный фрагмент кристаллической решетки GaN. Оборванные связи на границе кластера замыкаются атомами водорода, что позволяет исключить искажения электронной структуры, возникающие под влиянием неспаренных

<sup>†</sup> E-mail: ryabtsev@dragon.bas-net.by

электронов на поверхности кластера. Данная методика ранее использовалась нами для расчета собственных и примесных дефектов в арсениде галлия [10,11].

Для построения компьютерной модели собственной вакансии GaN из узла кластера удалялся соответствующий атом: Ga в случае  $V_{Ga}$  или N в случае  $V_N$ . Постоянные решетки в выбранной кластерной модели соответствовали постоянной решетки объемного кристалла GaN ( $a = 3.18 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.16 \text{ \AA}$ ), межатомные расстояния равнялись  $1.95 \text{ \AA}$ . Искажения, вносимые в GaN механическими напряжениями, моделировались путем изменения постоянной решетки кристалла.

Эпитаксиальные слои GaN могут выращиваться на подложках из сапфира или кремния. С этими материалами нитрид галлия имеет рассогласование по величине постоянной решетки: с сапфиром — в сторону сжатия, с кремнием — в сторону растяжения. Поэтому при моделировании напряжений постоянная решетки GaN изменялась от ее значения для сапфира ( $c = 4.75 \text{ \AA}$ ) до ее значения для кремния ( $c = 5.43 \text{ \AA}$ ).

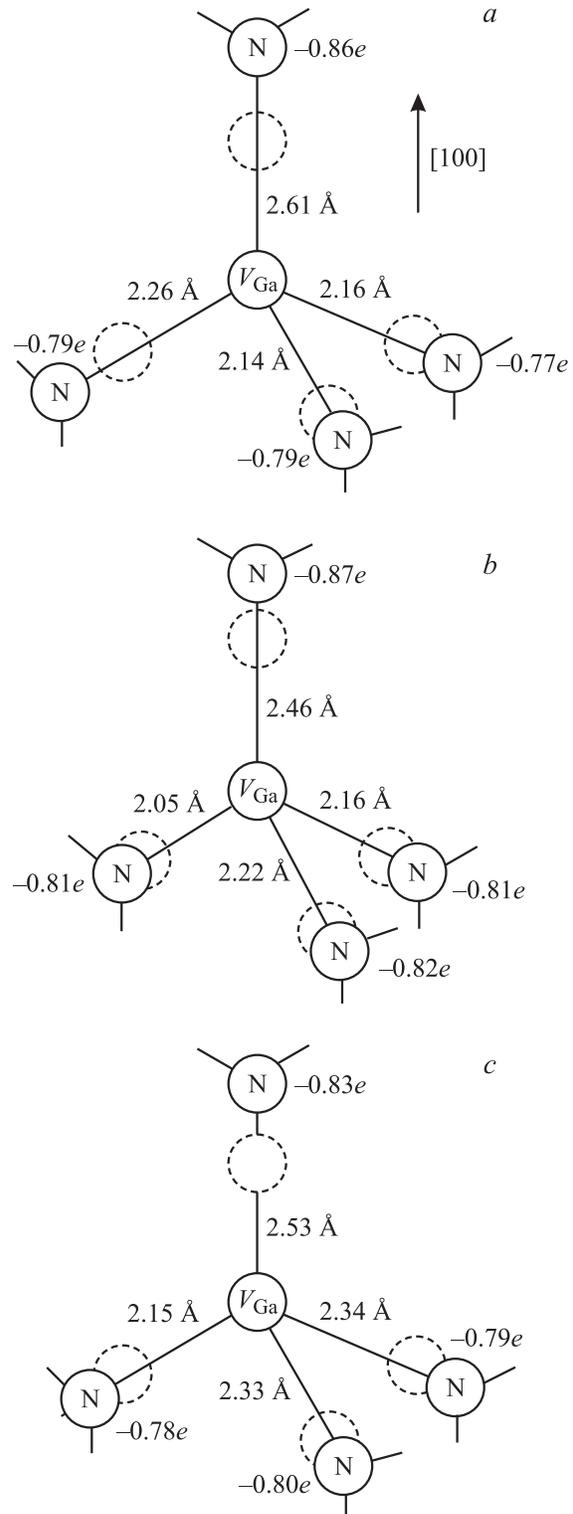
Нами моделировались двусосные механические напряжения кристаллической решетки GaN: сжатие или растяжение в базисной плоскости сопровождалось деформацией обратного знака в перпендикулярном направлении. Расчеты структуры „искаженных“ кластеров проводились в рамках метода молекулярной механики. При моделировании сжатия межатомные расстояния в базисной плоскости кластера уменьшались на  $\sim 0.9\%$  и равнялись  $1.91 \text{ \AA}$ , а в случае моделирования растяжения увеличивались на  $\sim 1\%$  и равнялись  $2.03 \text{ \AA}$ .

Расчеты структуры дефектов квантово-химическим неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО проводились с полной градиентной оптимизацией геометрических характеристик (длин связей, валентных и торсионных углов) в пределах первой координационной сферы с шагом оптимизации  $0.15 \text{ \AA}$ . Данный подход позволяет определить релаксацию кристаллической решетки с учетом влияния кристаллического поля окружения.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рассчитанные структуры вакансии галлия  $V_{Ga}$  и заряды на атомах для ненапряженного и напряженных кластеров GaN. Как видно из рис. 1, *a*, при удалении атома из узла ненапряженной кристаллической решетки ее структура в области дефекта сильно искажается (релаксирует). Расстояния от узла решетки до атомов азота первой координационной сферы увеличиваются и становятся равными  $2.14$ ,  $2.16$ ,  $2.26$  и  $2.61 \text{ \AA}$ , что на  $9\text{--}30\%$  больше по сравнению с межатомными расстояниями в решетке нитрида галлия при отсутствии вакансии ( $1.95 \text{ \AA}$ ). Суммарный отрицательный заряд дефекта равен  $q = -3.21 e$  ( $e$  — заряд электрона). Энергия образования вакансии  $V_{Ga}$  для данного кластера составляет  $\Delta E = -15.94 \text{ эВ}$ .

На рис. 1, *b* представлена структура вакансии галлия и заряды на атомах в кластере GaN в случае сжатой кристаллической решетки. Кристаллическая решетка в области данного дефекта также релаксирует, однако



**Рис. 1.** Рассчитанная структура вакансии галлия  $V_{Ga}$  и заряды на атомах в кластере GaN: *a* — искажение решетки отсутствием, *b* — сжатая решетка, *c* — растянутая решетка.

степень этой релаксации значительно меньше таковой в отсутствие сжатия (рис. 1, *a*). Расстояния от всех четырех атомов азота до узла решетки увеличиваются и становятся равными 2.05, 2.16, 2.22, 2.46 Å, что больше на 7–28% по сравнению с межатомными расстояниями в сжатой решетке нитрида галлия при отсутствии вакансии (1.91 Å). Суммарный отрицательный заряд дефекта равен  $q = -3.31e$ . Энергия образования вакансии  $V_{\text{Ga}}$  для данного кластера составляет  $\Delta E = -16.25$  эВ.

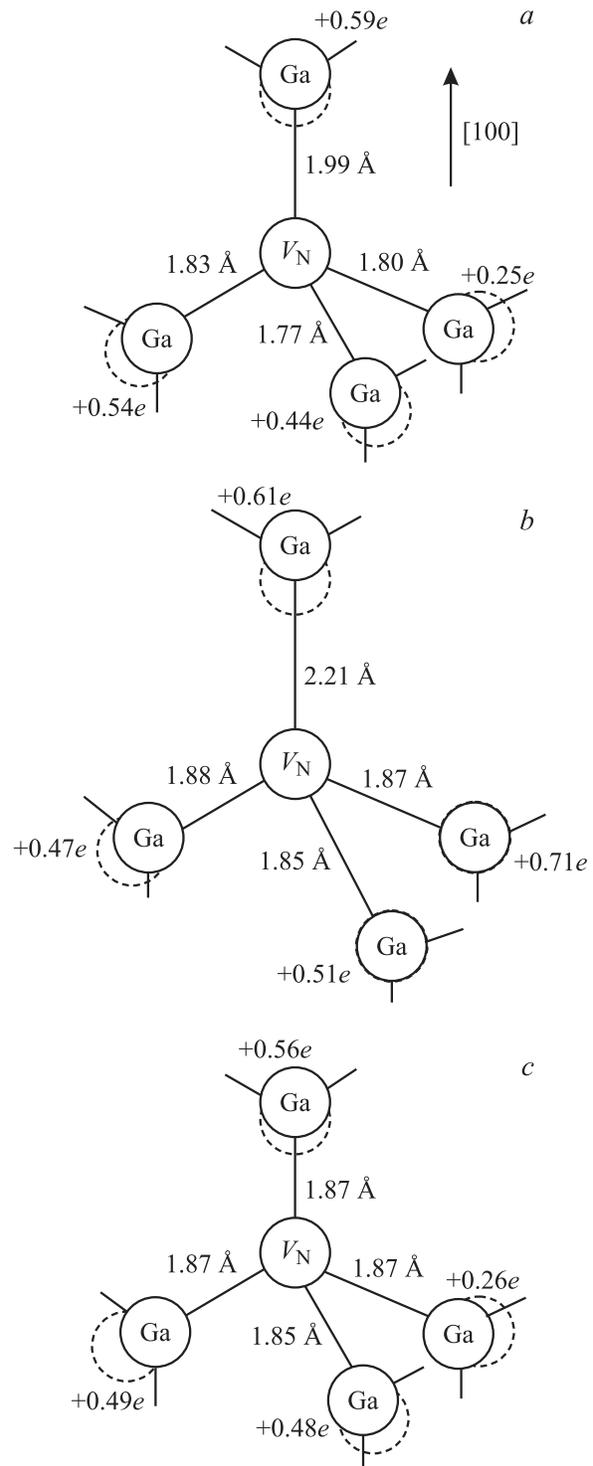
На рис. 1, *c* представлена структура вакансии галлия и заряды на атомах в кластере GaN, рассчитанные для растянутой кристаллической решетки. Для данного варианта расчета степень релаксации кристаллической решетки в области дефекта несколько меньше, чем в случаях, относящихся к ненапряженной и сжатой кристаллической решетке. Расстояния между центром вакансии и атомами азота увеличиваются и становятся равными 2.15, 2.34, 2.33 и 2.53 Å, что больше на 5–25% по сравнению с межатомными расстояниями в растянутой решетке нитрида галлия при отсутствии вакансии (2.03 Å). Отрицательный заряд на атомах азота уменьшается, суммарный отрицательный заряд дефекта становится равным  $q = -3.20e$ . Энергия образования вакансии  $V_{\text{Ga}}$  для данного кластера составляет  $\Delta E = -11.66$  эВ.

Характер релаксации кристаллической решетки одинаков для всех трех рассмотренных случаев вакансии галлия.

На рис. 2 представлены рассчитанные структуры вакансии азота  $V_{\text{N}}$  и заряды на атомах для ненапряженного и напряженных кластеров GaN. При формировании вакансии азота в ненапряженном кластере (рис. 2, *a*) кристаллическая решетка также релаксирует в области дефекта. Однако в отличие от вакансии галлия расстояния от трех атомов Ga первой координационной сферы до узла кристаллической решетки изменяются в сторону уменьшения и становятся равными 1.83, 1.80 и 1.77 Å (уменьшение примерно на 6–10%), а расстояние от четвертого атома увеличивается примерно на 2% и становится равным 1.99 Å. Суммарный положительный заряд дефекта равен  $q = +1.82e$ . Энергия образования вакансии  $V_{\text{N}}$  для этого кластера составляет  $\Delta E = -9.92$  эВ.

Рассчитанная структура вакансии азота для сжатой кристаллической решетки представлена на рис. 2, *b*. В данном случае три расстояния между атомами галлия и узлом кристаллической решетки уменьшаются на 1.5% и становятся равными 1.88, 1.85, 1.87 Å, а расстояние до четвертого атома увеличивается на 15% и становится равным 2.21 Å. Суммарный положительный заряд дефекта равен  $q = +2.3e$ . Энергия образования вакансии  $V_{\text{N}}$  для данного кластера составляет  $\Delta E = -16.25$  эВ.

На рис. 2, *c* представлена структура вакансии азота для растянутой кристаллической решетки. Особенностью данного кластера является то, что все четыре расстояния от атомов Ga первой координационной сферы до узла кристаллической решетки уменьшаются и становятся равными 1.85, 1.87, 1.87 и 1.87 Å (уменьшение на 8%).



**Рис. 2.** Рассчитанная структура вакансии азота  $V_{\text{N}}$  и заряды на атомах в кластере GaN: *a* — искажение решетки отсутствует, *b* — сжатая решетка, *c* — растянутая решетка.

Суммарный положительный заряд дефекта становится равным  $q = +1.79e$ . Энергия образования вакансии  $V_{\text{N}}$  для данного кластера составляет  $\Delta E = -4.75$  эВ.

Рассчитанные энергии образования вакансий в изученных кластерах GaN представлены в таблице.

Энергии образования собственных дефектов вакансионного типа в GaN в зависимости от характера искажения кристаллической решетки

Дефект	Энергия $\Delta E$ , эВ		
	Ненапряженная решетка	Сжатая решетка	Растянутая решетка
$V_{\text{Ga}}$	-15.94	-13.81	-11.66
$V_{\text{N}}$	-9.92	-16.25	-4.75

Полученные в результате расчетов величины межатомных расстояний для случая вакансии азота (1.77–1.88 Å) согласуются с величиной усредненного межатомного расстояния в окрестности дефекта ( $\sim 1.84$  Å), полученного в работе [12] из экспериментов по оптически детектируемому электронному парамагнитному резонансу (ЭПР), для нитрида галлия, облученного высокоэнергетическими электронами и содержащего большое число собственных точечных дефектов.

Установленные зависимости пространственных конфигураций дефектов от параметров внешних механических напряжений могут быть одной из причин наблюдаемых в эксперименте различий в сигналах оптически детектируемого ЭПР между ненапряженными образцами GaN, выращенными методом гидридной газовой эпитаксии (HVPE), и образцами с напряжениями сжатия, выращенными на сапфировых подложках методом газовой эпитаксии из элементоорганических соединений (MOVPE) [13,14].

#### 4. Заключение

Возникновение собственных вакансий в кристалле GaN приводит к структурным искажениям решетки в области дефекта и перераспределению электронной плотности между атомами. Характер релаксации кристаллической решетки различен для вакансий галлия и азота. В случае  $V_{\text{Ga}}$  все четыре атома первой координационной сферы удаляются от центра вакансии. Сжатие или растяжение кристаллической решетки сказывается только на величинах расстояний отдельных атомов до центра вакансии.

В случае  $V_{\text{N}}$  три атома, расположенные в базисной плоскости, приближаются к центру вакансии, а четвертый атом, находящийся в перпендикулярной плоскости, удаляется от него. Абсолютные величины искажений кристаллической решетки в случае вакансии азота меньше по сравнению со случаем вакансии галлия.

Напряжения сжатия и растяжения приводят к уменьшению энергии образования вакансии галлия  $\Delta E(V_{\text{Ga}})$  по сравнению с величиной, получаемой для недеформированной решетки. Наименьшее значение  $\Delta E(V_{\text{Ga}})$  достигается при растяжении решетки.

В отличие от вакансии галлия для  $V_{\text{N}}$  характерно сильное увеличение (приблизительно в 2 раза) энергии

образования дефекта при сжатии кристаллической решетки, а также сильное (в 2 раза) уменьшение  $\Delta E(V_{\text{N}})$  при воздействии на решетку растягивающих усилий.

Таким образом, можно заключить, что применение подложек, вносящих в эпитаксиальный слой напряжения сжатия или растяжения, должно оказывать влияние на концентрации собственных точечных дефектов вакансионного типа. Наиболее сильно данный эффект может проявляться в подрешетке азота в кристаллической решетке GaN, особенно при ее растяжении, т.е. при использовании кремниевой подложки для выращивания эпитаксиальных слоев.

При наличии напряжений в решетке происходит также изменение пространственного заряда в области дефекта, что может быть причиной изменения положения электронных уровней дефектов в запрещенной зоне кристалла.

Работа выполнялась при частичной поддержке МНТЦ (проект В-1043).

#### Список литературы

- [1] J.-Y. Duboz. Phys. Status Solidi A, **176** (1), 5 (1999).
- [2] H. Lahruche, P. Vennuguus, O. Totterau, M. Laugt, P. Lorezini, M. Leroux, B. Beaumont, P. Gibart. J. Cryst. Growth, **217**, 13 (2000).
- [3] Z.M. Zhao, R.L. Jiang, P. Chen, D.J. Xi, Z.Y. Luo, R. Zhang, B. Shen, Z.Z. Chen, Y.D. Zheng. Appl. Phys. Lett., **77**, 444 (2000).
- [4] A. Strittmatter, A. Krost, M. Strassburg, V. Tuerck, D. Bimberg, J. Blaessing, J. Christen. Appl. Phys. Lett., **74**, 1242 (1999).
- [5] I. Gorczyca, A. Svane, N.E. Christensen. Solid State Commun., **101** (10), 747 (1997).
- [6] I. Gorczyca, A. Svane, N.E. Christensen. Phys. Rev. B, **60** (11), 8147 (1999).
- [7] S. Limpijumnong, C.G. Van de Walle. Phys. Rev. B, **69** (3), 1 (2004).
- [8] W.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz. J. Comp. Chem., **14**, 1347 (1993).
- [9] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Amsterdam, Elsevier, 1984).
- [10] T.V. Bezjazychnaja, G.I. Ryabtsev, M.M. Sobolev, V.M. Zelenkovskii. Physica B: Condens. Matter, **340–342**, 1133 (2003).
- [11] Т.В. Безъязычная, В.М. Зеленковский, Г.И. Рябцев, М.М. Соболев. ФТП, **38** (2), 213 (2004).
- [12] L.S. Vlasenko, C. Bozdog, G.D. Watkins, F. Shahedipour, B.W. Wessels. Phys. Rev. B, **65**, 205 202 (2002).
- [13] K.H. Chow, L.S. Vlasenko, P. Johannesen, C. Bozdog, G.D. Watkins, A. Usui, H. Sunakawa, Ch. Sasaoka, M. Mizuta. Phys. Rev. B, **69**, 045 207 (2004).
- [14] P. Johannesen, A. Zakrzewski, L.S. Vlasenko, G.D. Watkins, A. Usui, H. Sunakawa, M. Mizuta. Phys. Rev. B, **69**, 045 208 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

## Structural and energy characteristics of vacancy-type intrinsic defects in a biaxially-strained GaN crystal lattice

*T.V. Bezyazychnaya, V.M. Zelenkovskii, A.L. Gurskii,  
G.I. Ryabtsev*

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

**Abstract** Structure, charges and energies of formation of intrinsic gallium and nitrogen vacancies taking into account the crystal lattice surrounding relaxation have been calculated for biaxially-strained GaN clusters using the quantum-chemical nonempirical SCF MO LCAO approach. It has been determined that use of the substrates introducing the compression or stretching stresses into the epitaxial layer influences on the concentration of the vacancy-type intrinsic point defects. This effect is manifested most heavily for the nitrogen sublattice of the GaN crystal especially when it is stretched, i. e. when the gallium nitrogen epitaxial layer is grown on the silicon substrate. Redistribution of the electron density during compression or stretching of the crystal lattice in the vicinity of defect can cause a change of the defect electron levels in the crystal band-gap.