

## ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ І КІНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВЛАСНИХ ДЕФЕКТІВ У НІТРИДІ ГАЛІЮ

**І.В. Рогозін, О.В. Мараховський**

Бердянський державний педагогічний університет,  
вул. Шмідта, 4, Бердянськ, 71100  
e-mail: rogozin@bdpu.org

Проведено термодинамічний аналіз складу власних дефектів у GaN. Розглянуто причини, що визначають схильність GaN до монополярного типу провідності. Запропоновано кінетичну модель дефектоутворення.

Синтез якісних нітрид-галієвих монокристалів і плівок дозволив створити ефективні світлодіоди та інжекційні лазери, що випромінюють у голубій та зеленій областях спектра [1]. Основним каналом випромінювальної рекомбінації є власні точкові дефекти GaN, що формують глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні [2]. Від стехіометрії плівок GaN залежать люмінесцентні властивості й ефективність випромінюючих структур.

Дана сполука, незалежно від способу одержання, має *n*-тип провідності. Як відзначається в [3, 4], власні точкові дефекти відіграють визначальну роль у компенсації провідності GaN. Так, за компенсацію *n*-типу GaN відповідає  $V_{Ga}$ , яка відіграє роль акцепторного центру [5, 6], при цьому інші дефекти не враховуються, оскільки енергія їх утворення вища, ніж у  $V_{Ga}$  ( $\Delta H_{Ga_v} \approx 4\text{eV}$ ). У GaN *p*-типу, легovanому Mg, основним компенсуючим центром є  $V_N$  [7].

Нітрид галію характеризується досить складним набором власних точкових дефектів. Згідно з [8], вакансія галію – потрійний акцептор з глибиною залягання 0,2 eV, 0,8 eV і 1,1–1,8 eV вище від вершини валентної зони. Хоча прямими методами (ЕПР, ОДМР) вакансії галію не спостерігалися, автори [9], досліджуючи природу “жовтої” люмінесценції в області

2,2–2,8 eV, пов'язують цю смугу з переходом дрібний донор (можливо,  $V_N$ ) – вакансія галію  $V_{Ga}$ . При цьому передбачається, що вакансія галію залягає на глибині 0,8–1,7 eV вище від вершини валентної зони. У [10] повідомляється, що вакансія галію утворює глибокий рівень, який лежить на 0,8–1,1 eV нижче від дна зони провідності. Вакансія азоту виконує роль донора і також може знаходитися в тризарядовому стані. З вакансією азоту пов'язують рівні 0,03 eV, 0,1 eV і 0,4 eV, що залягають нижче дна зони провідності. Автори [11, 12] з вакансією азоту пов'язують рівні 0,24 eV, 0,35–0,4 eV і 0,8–2,0 eV.

Теоретична оцінка концентрації власних дефектів дозволяє уявити загальну картину наявності різних типів дефектів у нітриді галію. Крім того, такий аналіз дає можливість перевірити правильність експериментальних даних про глибину залягання дефектів і оцінити внесок різних типів дефектів у оптичні й електрофізичні властивості термообробленого в парах компонентів матеріалу.

У роботі обговорюються результати розрахунку діаграми рівноваги власних точкових дефектів у GaN за схемою Шоткі–Френкеля в інтервалі температур 400–1200°C. Рівняння, що описують прийнятну схему дефектоутворення, запишемо у такий спосіб:

$$0 = V_{Ga}^x + V_N^x + H_s \quad [V_{Ga}^x] \cdot [V_N^x] = K_s \quad (1)$$

$$V_{Ga}^x = V_{Ga}^{\prime} + p + E_{a_1} \quad [V_{Ga}^{\prime}] \cdot p / [V_{Ga}^x] = K_{a_1} \quad (2)$$

$$V_N^x = V_N^{\bullet} + n + E_{b_1} \quad [V_N^{\bullet}] \cdot n / [V_N^x] = K_{b_1} \quad (3)$$

$$V_{Ga}^{\prime} = V_{Ga}^{\prime\prime} + p + E_{a_2} \quad [V_{Ga}^{\prime\prime}] \cdot p / [V_{Ga}^{\prime}] = K_{a_2} \quad (4)$$

$$V_N^{\bullet} = V_N^{\bullet\bullet} + n + E_{b_2} \quad [V_N^{\bullet\bullet}] \cdot n / [V_N^{\bullet}] = K_{b_2} \quad (5)$$

$$V_{Ga}^{\prime\prime} = V_{Ga}^{\prime\prime\prime} + p + E_{a_3} \quad [V_{Ga}^{\prime\prime\prime}] \cdot p / [V_{Ga}^{\prime\prime}] = K_{a_3} \quad (6)$$

$$V_N^{\bullet\bullet} = V_N^{\bullet\bullet\bullet} + n + E_{b_3} \quad [V_N^{\bullet\bullet\bullet}] \cdot n / [V_N^{\bullet\bullet}] = K_{b_3} \quad (7)$$

$$0 = p + n + E_g \quad p \cdot n = K_g \quad (8)$$

$$Ga_{Ga} = Ga_{\text{газ}} + V_{Ga} + H_{GaV} \quad K_{Ga} = [V_{Ga}] \cdot P_{Ga} \quad (9)$$

$$Ga_{N_{\text{газ}}} = Ga_{\text{газ}} + \frac{1}{2} N_{2\text{газ}} + \Delta H_{GaN} \quad K_{GaN} = P_{Ga} \cdot P_{N_2}^{1/2} \quad (10)$$

$$Ga_{Ga} = Ga_i^x + V_{Ga} + H_F \quad K_F = [Ga_i^x] \cdot [V_{Ga}^x] \quad (11)$$

$$Ga_i^x = Ga_i^{\bullet} + n + E_{D_1} \quad [Ga_i^{\bullet}] \cdot n / [Ga_i^x] = K_{D_1} \quad (12)$$

$$n + [V_{Ga}^{\prime}] + 2[V_{Ga}^{\prime\prime}] + 3[V_{Ga}^{\prime\prime\prime}] = \quad (13)$$

$$= p + [D_i^{\bullet}] + [V_N^{\bullet}] + 2[V_N^{\bullet\bullet}] + 3[V_N^{\bullet\bullet\bullet}]$$

При розрахунку не враховувалися асоціати й антиструктурні стани дефектів. Розрахунок проводився з урахуванням дво- і тризарядних дефектів.

Енергії іонізації та ентальпію утворення дефектів вибирали, виходячи з літературних даних [3–7]. Прийmemo  $E_g = 3,5 \text{ eV}$ ,  $E_{D_1} = 0,01 \text{ eV}$ ,  $E_{a_1} = 0,2 \text{ eV}$ ,  $E_{a_2} = 0,7 \text{ eV}$ ,  $E_{a_3} = 1,2 \text{ eV}$ ,  $E_{b_1} = 0,03 \text{ eV}$ ,  $E_{b_2} = 0,1 \text{ eV}$ ,  $E_{b_3} = 0,4 \text{ eV}$  – 1-й варіант;  $E_{a_1} = 0,2 \text{ eV}$ ,  $E_{a_2} = 0,7 \text{ eV}$ ,  $E_{a_3} = 1,2 \text{ eV}$ ,  $E_{b_1} = 0,1 \text{ eV}$ ,  $E_{b_2} = 0,4 \text{ eV}$ ,  $E_{b_3} = 0,8 \text{ eV}$  – 2-й варіант. Представлені енергії іонізації дефектів відраховувалися від дна зони провідності ( $E_b$ ) і вершини валентної зони ( $E_a$ ). Зміну ширини забороненої зони з температурою розраховували за формулою  $E_g = E_g(0) - 7,2 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 600)$  [13].

При розрахунках припускали, що всі енергетичні відстані змінюються пропорційно ширині забороненої зони.

Використовувалася методика фазових діаграм [14]. Для розрахунку констант рівноваги застосовували значення ефективної маси електрона і дірки, рівне відповідно  $m_e = 0,2m_0$  і  $m_p = 0,4m_0$  [15], де  $m_0$  – маса вільного електрона. Концентрації власних дефектів при визначеній температурі розраховувалися в залежності від тиску  $P_{Ga}$  ( $P_{N_2}$ ). Ентальпію утворення дефектів за Шоткі  $H_s$  визначали за енергією атомізації [16], беручи до уваги внесок іонної і ковалентної складових зв'язку галію  $H_s = 0,75\Delta H_{\text{атомиз}}$ . Залежність параметрів  $\Delta H_{\text{атомиз}}$ ,  $\Delta G_{GaN}$  від температури розраховувалися за методикою [17].

На рис. 1 наведено діаграму температурної рівноваги власних дефектів у GaN при  $T = 1000 \text{ K}$ . Як показують розрахунки, навіть при великих тисках азоту в кристалі є велика кількість вакансій азоту, причому в їх загальній концентрації значно збільшується частка двократно іонізованих вакансій азоту. Помітну діркову провідність, обумовлену рівнем  $V_{Ga}^{\prime}$ , після охолодження до кімнатної температури варто очікувати після обробки в атмосфері азоту з тиском вище від тиску ( $\sim 10^{12} \text{ атм.}$ ) у точці, де концентрація дірок дорівнює концентрації однократно іонізованих вакансій азоту. У цьому випадку високотемпературна концентрація дірок більша за концентрацію однократно іонізованої вакансії азоту. При охолодженні частина дірок захоплюється однократно іонізованими вакансіями азоту, що після цього стануть двократно іонізованими, а частина – однократно іонізованими вакансіями галію, що стають при цьому нейтральними. Енергія активації електропровідності в цьому випадку буде визначатися енергією іонізації рівня  $V_{Ga}^{\prime}$ .

Розрахунки з урахуванням різних варіантів енергетичного положення де-

фектів показують неможливість одержання в звичайних умовах термообробки ( $P_{N_2} \leq 10^{12}$  атм) зразків GaN *p*-типу. Річ у тому, що точка стехіометрії відповідає досяжним тискам азоту тільки при низьких температурах (зі збільшенням температури ця точка зміщується у бік великих тисків азоту [14]). Перехід до високотемпературного відпалу кристалів, коли дифузія азоту стає помітною, зміщує точку стехіометрії до великих тисків азоту. Слід зазначити, що авторами [16] отримано шари GaN *p*-типу при тиску азоту в камері росту 15 кбар.

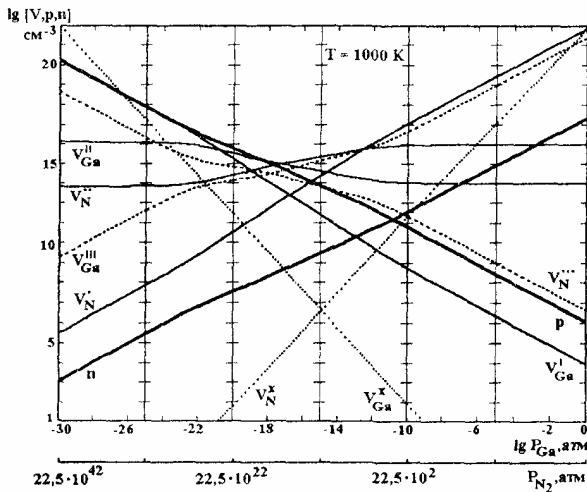


Рис. 1. Діаграма рівноваги власних дефектів (2-й варіант).

Природа дрібного донора у GaN є невизначеною. За високу провідність *n*-типу GaN, на думку авторів [10, 11], відповідають вакансії азоту, які завжди є у кристалі в достатній кількості. Автори [18], досліджуючи жовту (2,2 еВ) люмінесценцію методом ОДЯМР, визначили, що за високу провідність зразків може відповідати  $Ga_i^+$ . Остаточню стверджувати, який з дефектів домінує, важко, оскільки обидва мають близьку енергію іонізації  $\sim 0,01$  еВ. На рис. 2 представлено розрахунки складу власних дефектів за спрощеним рівнянням електронейтральності  $[V_{Ga}^+]+2[V_{Ga}^{++}]+3[V_{Ga}^{+++}]=p+[Ga_i^+]$ . Видно, що тризарядові вакансії галію є

основним компенсуючим центром. Аналіз вказує, що і міжвузловий галій, і вакансії азоту рівною мірою можуть давати вклад у високу провідність GaN *n*-типу.

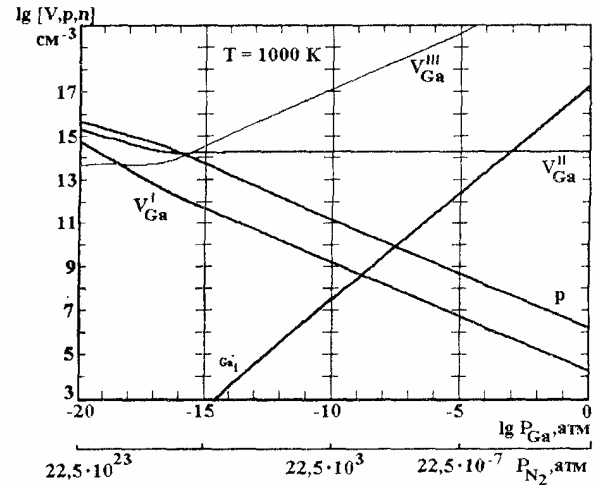


Рис. 2. Діаграма рівноваги з урахуванням дефектів френкелівського типу

Термодинамічний аналіз з використанням квазіхімічних реакцій дозволяє судити про співвідношення різних дефектів і їх поведінку в стаціонарному рівноважному стані в системі кристал – газова фаза металоїду. Але рівновага встановлюється досить швидко тільки при високих температурах. Тому доцільно розглянути кінетику і, отже, мікромеханізми, за допомогою яких відбувається взаємодія кристала з газовою фазою.

Кінетичний метод аналізу складу власних дефектів виявився дуже корисним для системи кристал – активована газова фаза металоїдного компонента. Саме при такому підході показано [19] можливість значного розширення діапазонів регульованої власнодефектної провідності й інверсії провідності в сполуках з монополярною провідністю. Аналіз кінетики дефектоутворення дозволив запропонувати деякі фізико-хімічні методи керування процесами дефектоутворення, що визначаються процесами адсорбційно-десорбційно-кристалізаційної (АДК) рівноваги на поверхні кристала (рис.3).

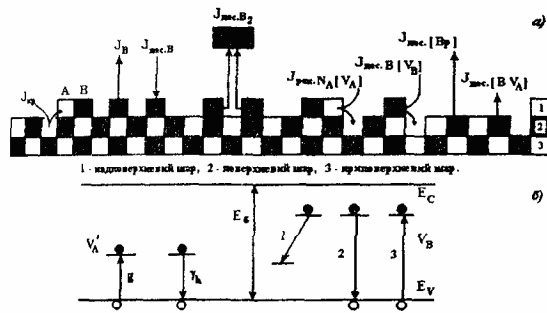


Рис. 3 Схема адсорбційно-десорбційно-кристалізаційної рівноваги на поверхні кристала АВ; електронні переходи: 1 – перехід при взаємодії атома В приповерхневого шару з  $V_A (J_{\text{дес}}[BV_A])$ ; 2 – перехід при взаємодії атома В поверхневого шару з діркою  $J_{\text{дес}}[Bp]$ ; 3 – перехід при рекомбінації атома В з надповерхневого шару  $V_B^* (J_{\text{рек}}[V_B^*])$ ;  $g$  – коефіцієнт термічної іонізації;  $\gamma_h$  – коефіцієнт рекомбінації.

На основі аналізу АДК рівноваги розроблено кінетичну модель дефектоутворення в сполуках III–V (II–VI). Складено систему кінетичних рівнянь для системи кристал АВ – пара металоїду, при цьому передбачається, що з поверхнею кристала взаємодіє тільки атомарний компонент пари металоїду. При розрахунку АДК рівноваги на поверхні кристала враховувалися взаємодії нейтральних і заряджених дефектів з газовою фазою. Система кінетичних диференціальних рівнянь, що описує процес дефектоутворення, має вигляд

$$\frac{dN_B}{dt} = I_B - I_{\text{дес}B} - 2I_{\text{дес}B_2} - I_{\text{кр}} + I_{\text{рек}}N_A[V_A] - I_{\text{рек}B}[V_B^*] \quad (14)$$

$$\frac{dV_A}{dt} = I_{\text{кр}} - I_{\text{рек}}N_A[V_A] - g[V_A] + \gamma_n p[V_A'] - I_{\text{дес}}[BV_A] \quad (15)$$

$$\frac{dV_A'}{dt} = g[V_A] - \gamma_n p[V_A'] + I_{\text{дес}}[BV_A] \quad (16)$$

$$\frac{dV_B}{dt} = I_{\text{дес}}[BV_A] + I_{\text{дес}B}[Bp] - I_{\text{рек}B}[V_B^*] \quad (17)$$

$$\frac{dp}{dt} = g[V_A] - \gamma_n p[V_A'] - I_{\text{дес}}[Bp] + I_{\text{рек}B}[V_B^*] \quad (18)$$

$$p + [V_B^*] = [V_A'] \quad (19)$$

У цих рівняннях  $I_B$  – миттєва концентрація адсорбованих у надповерхневому шарі кристала атомів В;  $N_B$  – потік атомів халькогену В, що падає на двовимірний кристал;  $I_{\text{дес}B}$  – потік десорбції халькогену В у атомарному стані;  $I_{\text{дес}B_2}$  – потік десорбції у молекулярній формі халькогену В<sub>2</sub>;  $I_{\text{кр}}$  – число димерів АВ, що утворюються в секунду на 1 см<sup>2</sup> поверхні за рахунок виходу атомів А в надповерхневий шар і зв'язування його з адсорбованим атомом В;  $I_{\text{рек}}N_A[V_A]$  – зворотний потік атомів А з надповерхневого шару у кристал з наступною рекомбінацією їх з вакансіями  $V_A$ ;  $I_{\text{рек}B}[V_B^*]$  – рекомбінація адсорбованих атомів В з позитивно зарядженими вакансіями  $V_B^*$ ;  $g[V_A]$  і  $\gamma_n p[V_A']$  – швидкість відповідно термічної іонізації і деіонізації вакансій  $V_A$  ( $g$  і  $\gamma_n$  – відповідні коефіцієнти,  $p$  – концентрація вільних дірок);  $I_{\text{дес}}[BV_A]$  – потік десорбції атомів В з кристала при взаємодії їх з генерованими при квазіепітаксії вакансіями  $V_A$ ;  $I_{\text{дес}}[Bp]$  – десорбція атомів В з кристала при взаємодії їх з вільними дірками.

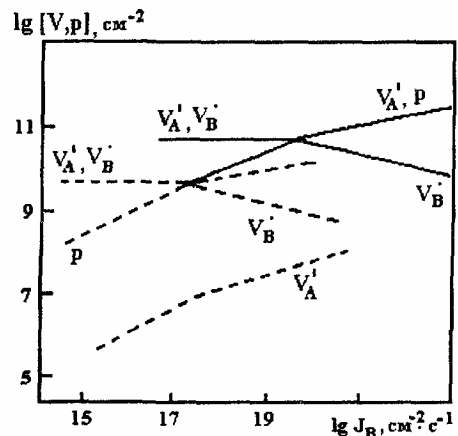


Рис. 4 Залежність концентрації дефектів у поверхневому шарі кристала АВ від потоку атомів В: штрихова лінія – 1000 К, суцільна – 1200 К.

У результаті розрахунків отримано залежності концентрації основних типів власних дефектів від потоку атомів металоїду  $I_B$  на поверхню. На рис.4 представлено залежність концентрації дефектів у поверхневому шарі кристала АВ від потоку атомів металоїду. Як видно з рисунку, підвищення температури термообробки при постійному потоці  $I_B$  не підвищує величини діркової провідності, а лише збільшує ступінь компенсації. Величина потоку, при якій відбувається перехід від компенсованої провідності до некомпенсованої, що відповідає переходові від рівняння електронейтральності  $[V_A'] = [V_B^\bullet]$  до  $[V_A'] = p$ , коли поява вакансії металу приводить до появи вільної дірки, а не компенсуючої вакансії металоїду, залежить від температури термообробки. Для даного потоку існує критична температура, вище від якої не можна одержати некомпенсованої діркової провідності

$$T_{\text{крит.р}} = \frac{G_{\text{десВ}} - E_i + E_a + E_d + G_{\text{дифА}} + G_{\text{дифВ}}}{k \{ \ln(\nu_A d^2 [N_B] \nu_B^{1/2}) - \ln(I_B^{1/2} \nu_B' d) \}},$$

де  $G_{\text{десВ}}$  – енергія десорбції атомів В з поверхневого шару;  $N_B$  – стаціонарна концентрація адатомів на поверхні;  $G_{\text{дифА}}$  і  $G_{\text{дифВ}}$  – енергії активації переміщення відповідно для А і В,  $E_a$  і  $E_d$  – енергії іонізації  $V_A$  і  $V_B$ ;  $\nu_A$  і  $\nu_B$  – частоти коливань адатомів А і В;  $\nu_B'$  – частоти коливань атомів В;  $d$  – довжина стрибка адатома (дорівнює періодові ґратки).

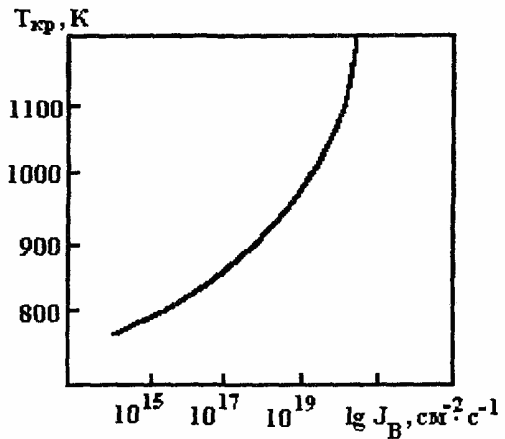


Рис. 5. Залежність критичної температури від потоку атомів металоїду.

На рис. 5 показано залежність критичної температури від потоку атомів металоїду. Видно, що критичну температуру можна значно підвищити, якщо проводити термообробку в нерівноважній парі металоїду. Для більшості напівпровідників II–VI (III–V) оцінки дають значення  $T_{\text{крит.р}} = 600\text{--}1200$  К при потоках атомів металоїду  $10^{16}$   $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Таким чином, з термодинамічного і кінетичного аналізу випливає, що одним із способів керування складом власних дефектів сполук з метою розширення меж регулювання типу провідності, є спосіб, що полягає у збільшенні потоку атомарного металоїду В вище рівноважного для даного  $P_{B_2}$  і даної температури за рахунок активації молекулярного металоїду.

## Література

1. S. Nakamura, S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, Appl. Phys. Lett., 68, 2105 (1996)
2. S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, Japan. J. Appl. Phys., 31, L139 (1992)
3. C.G.Van de Walle, N.M.Jonson, In: Semiconductors and Semimetals, ed. by J.I.Pankove and T.D. Moustakas (Academic, San Diego, 1999), Vol. 54, Chap. 4
4. W.Götz and N.M.Jonson, In: Semiconductors and Semimetals, ed. J.I.Pankove and T.D.Moustakas (Academic, San Diego, 1999) Vol. 54, Chap. 5
5. J.Neugebauer and C.G.Van de Walle, Phys. Rev.B, 50, 8067 (1994)
6. P.Boguslawski, E.L.Briggs and J.Bernholc: Phys. Rev.B, 51, 17255 (1995)
7. H.Obloh, K.H.Bachem, U.Kaufmann, M.Kunzer, M. Maier, A. Ramakrishnan, P. Schlotter: J. Cryst. Growth, 195, 270 (1998)

8. J.Neugebauer, C.G.Van de Walle, Appl. Phys. Lett., 69, 503 (1995).
9. E.R.Glaser, T.A.Kennedy et. al., Appl. Phys. Lett., 63 (19), 2673 (1993).
10. T.L.Tansley, R.J.Egan, Phys. Rev. B 45, 10942 (1992).
11. C.G.Van de Walle, Phys. Rev. B 57, 10020 (1997).
12. C.G.Van de Walle, C.Stampfl, J.Neugebauer: J. Cryst. Growth, 189-190, 505 (1998).
13. M.Ilegems, R.Dingle, R.A.Logan, J. Appl. Phys. 43, 3739 (1972).
14. А.М.Гурвич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров (Высшая школа, Москва, 1982).
15. J.W.Orton, Semicond. Sci. Technol., 10, 101 (1995)
16. M.Grzegory, M.Bockowski, B .Lucznik, S.Krukowski, M.Wroblewski, S.Porowski: MRS Internet J. Nitride Semicond., 1, 20 (1996)
17. I.N.Przhevalskii, S.Yu.Karpov, Yu.N.Makarov, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 3, 30 (1998)
18. F.K.Koschnic, K.Michael, J.-M.Spaeth, B.Beaumont, P.Gibart, MRS Internet J. Nitride Semicond., 1, 9 (1996)
19. A.N.Georgobiani, M.B.Kotlyarevsky, Nuclear Physics B (Proc. Suppl.), 61, 341 (1998)

## **THERMODYNAMIC AND KINETIC ANALYSIS OF INTRINSIC DEFECTS IN GALLIUM NITRIDE**

**I.V. Rogozin, A.V. Marakhovsky**

Berdyansk State Pedagogical University, 4 Shmidta St., Berdyansk, 71100  
e-mail: rogozin@bdpu.org

Thermodynamic analysis of intrinsic defects in GaN is carried out. The reasons that determine the tendency of GaN to the monopolar type of conductivity, are considered. A kinetic model of defect formation is proposed.