

УДК 621.315.592

**РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВЛИЯНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ
МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ НА ЕГО УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

С. Э. Притчин

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
ул. Первомайская, 20, г. Кременчуг, 39600, Украина. E-mail: pritchinse@ukr.net

Разработана математическая модель влияния точечных дефектов на механические свойства подложек арсенида галлия. Моделирование производилось с использованием первых принципов на программном пакете CASTEP. При помощи разработанной модели определено влияние точечных дефектов типа вакансии, междуузельных и антиструктурных дефектов на упругие характеристики арсенида галлия. Показано, что наличие точечных дефектов приводит к изменению расстояния между атомами по ребру элементарной ячейки в сторону их уменьшения. Точечные дефекты приводят к увеличению числа упругих постоянных $C_{11} \dots C_{66}$ с трех до девяти. Точечные антиструктурные дефекты вида Ga_{As} и As_i изменяют значения модуля Юнга изменяя, тем самым, прочность подложки GaAs, точечные дефекты типа Ga_{As} , V_{Ga} , Ga_i увеличивают значения коэффициента Пуассона, что приводит к увеличению пластичности подложки.

Ключевые слова: подложки арсенид галлия, точечные дефекты, математическое моделирование.

**РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ВПЛИВУ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ МОНОКРИСТАЛІВ
АРСЕНІДУ ГАЛІЮ НА ЙОГО ПРУЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

С. Е. Притчин

Кременчуцький національний університет ім. Михайла Остроградського
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39600, Україна. E-mail: pritchinse@ukr.net

Розроблено математичну модель впливу точкових дефектів на механічні властивості підкладок арсеніду галію. Моделювання проводилося з використанням перших принципів на програмному пакеті CASTEP. За допомогою розробленої моделі визначено вплив точкових дефектів типу вакансії, міжвузольних і антиструктурних дефектів на пружні властивості арсеніду галію. Показано, що наявність точкових дефектів призводить до зміни відстані між атомами по ребру елементарної комірки в бік їх зменшення. Точкові дефекти призводить до збільшення числа пружних постійних $C_{11} \dots C_{66}$ з трьох до дев'яти. Точкові антиструктурні дефекти виду Ga_{As} і As_i змінюють значення модуля Юнга, змінюючи, тим самим, міцність підкладки GaAs, точкові дефекти типу Ga_{As} , V_{Ga} , Ga_i збільшують значення коефіцієнта Пуассона, що призводить до збільшення пластичності підкладки.

Ключові слова: підкладки арсеніду галію, точкові дефекти, математичне моделювання.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Арсенид галлия (GaAs) и подложки на его основе можно отнести к числу наиболее изучаемых полупроводниковых соединений, интерес к которым не ослабевает. Это связано с тем, что некоторые электронные свойства GaAs превосходят свойства Ge и Si. Арсенид галлия обладает более высокой подвижностью электронов, которая позволяет приборам работать на частотах до 250 ГГц. Область применения GaAs постоянно расширяется, о чем свидетельствует увеличение его производства. Арсенид галлия применяется в СВЧ приборах, которые используются в смартфонах и планшетных ПК, в оптоэлектронике для создания ультраярких светодиодов, в фотовольтаике, как в виде элементов солнечных батарей, так и в виде подложек каскадных фотоэлектрических преобразователей.

Точечные дефекты оказывают существенное влияние на оптические свойства подложек на основе GaAs. В нелегированном арсениде галлия GaAs могут присутствовать следующие типы собственных точечных дефектов: вакансии мышьяка и галлия – V_{As} , V_{Ga} ; междуузельные атомы мышьяка и галлия As_i , Ga_i ; антиструктурные дефекты – атом мышьяка в позиции галлия и атом галлия в позиции мышьяка – As_{Ga} , Ga_{As} .

Для ряда применений необходимы подложки больших диаметров, 100 и более мм. К подложкам

GaAs предъявляются жесткие требования по содержанию собственных точечных дефектов.

Параметры кристаллической решетки GaAs тесно взаимосвязаны с характеристиками полупроводниковых приборов [1]. Точечные дефекты, такие как дефекты замещения, вакансии, антиструктурные, и междуузельные дефекты, играют важную роль в отклонениях параметров кристаллической решетки GaAs [2]. Нарушение кристаллической решетки приводит к изменению механических свойств подложки, таких как упругие постоянные, модуль Юнга и коэффициент Пуассона.

В связи с этим к совершенству кристаллической структуры подложек на основе GaAs предъявляются исключительно высокие требования.

Если влияние точечных дефектов на электрические параметры GaAs исследовались достаточно полно [3, 4], то влияние этих дефектов на механические свойства исследовано недостаточно.

В дополнение к множеству экспериментальных методов математическое моделирование является очень эффективным методом для изучения свойств полупроводниковых материалов. Поэтому математическое моделирование, основанное на положениях первых принципов, стало мощным инструментом для прогнозирования электронной структуры и упругих свойств полупроводниковых материалов [5] и является весьма актуальной задачей.

Целью работы является разработка математической модели влияния точечных дефектов на механические свойства подложек арсенида галлия из первых принципов.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Достижение цели обеспечивается решением следующих задач:

– математическое моделирование влияния точечных дефектов на упругие постоянные $C_{11} \div C_{12}$ в GaAs;

– математическое моделирование влияния точечных дефектов на модуль Юнга;

– математическое моделирование влияния точечных дефектов на коэффициент Пуассона.

Рассмотрим элементарную ячейку алмаза и сфалерита (ячейка GaAs). Обе они составлены из двух переплетенных гранцентрированных кубов. Хотя оболочки неэквивалентных атомов двух кубов совпадают не полностью, они оба имеют общие свойства, т.е. каждый имеет четыре ближайших соседа, которые находятся в четырех вершинах четырехгранника. Расстояние между двумя ближайшими атомами определяется как

$$d_0 = \overline{AB} = r_a + r_b, \quad (1)$$

где r_a и r_b – химические ковалентные радиусы атомов А и В, соответственно.

Если в монокристалле присутствуют дефекты замещения или антиструктурные дефекты, расстояние между атомами можно определить как

$$d_{0A} = r_s + r_b, \quad d_{0B} = r_s + r_a, \quad (2)$$

где d_{0A} – расстояние при наличии вакансии А, d_{0B} – расстояние при наличии вакансии В, r_s – ковалентный радиус замещения.

В случае антиструктурных дефектов расстояние будет равно:

$$d_{0Ab} = 2 \times r_a, \quad d_{0Ba} = 2 \times r_b, \quad (3)$$

где d_{0Ab} – расстояние при наличии антиструктурного дефекта A_B , d_{0Ba} – расстояние при наличии антиструктурного дефекта B_A .

Как было сказано выше, у каждого атома полупроводникового соединения, например A_3B_5 есть четыре самых близких соседа (более малый куб). Когда расстояние между двумя ближайшими атомами изменяется от d_0 до d , происходит упругая деформация ε вдоль направления [111], которая определяется выражением:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d - d_0}{d_0}. \quad (4)$$

Компоненты ε в проекции на три оси [100], [010] и [001] можно записать как

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon. \quad (5)$$

Согласно закону Гука напряжение σ вдоль направления [001], вызванное деформацией, записывается в виде:

$$\sigma_z = c_{11}\varepsilon_z + c_{12}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) = (c_{11} + 2c_{12})\varepsilon, \quad (6)$$

где c_{11} и c_{12} – коэффициенты жесткости подложки GaAs. Тогда эквивалентную главную деформацию вдоль оси [001] можно записать в виде:

$$\Psi_z = \frac{\sigma_z}{c_{11}} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon = \mu \varepsilon, \quad (7)$$

где $\mu = (c_{11} + 2c_{12})/c_{11}$.

Если деформациями решетки, кроме самих деформаций, вызываемой близкими соседями, можно пренебречь, деформации кристаллической решетки, вызванные дефектами замещения и антиструктурными дефектами, можно будет найти из выражения:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\mu}{d_0 N_0} \sum_p \Delta d_p N_p. \quad (8)$$

где N_p – плотность точечных дефектов, N_0 – число атомов. $\Delta a = a - a_0$ – это разница между измеренными и стандартными параметрами решетки.

В тоже время энергия формирования вакансии или междоузельного дефекта может быть определена на основании [6] как:

$$E = E_{N_{\pm 1}} - E_{N_{\pm \eta}}, \quad (9)$$

где E_N – полная энергия совершенной кристаллической решетки; $E_{N_{\pm 1}}$ – полная энергия ячейки кристаллической решетки с дефектами; η – химический потенциал атома, который может быть получен путем расчета кубические ячейки с соответствующей длиной кристаллической оси или определен экспериментальным путем. Знак '±' соответствует точечному дефекты вакансии (–) или междоузельные дефекту (+).

Энергия формирования дефектов Френкеля (вакансия и атом в междоузлии) в подложке GaAs представляет собой сумму энергии формирования атомарной вакансии и междоузельных дефектов, в то время как формирование дефектов Шотки (вакансии, возникшие за счет ухода атома из узла на поверхность кристалла) требует энергии, которая может переместить два вида атомов вакансии на поверхность, чтобы сформировать новую ячейку:

$$E_{(Schottky)} = E(V_{As}) + E(V_{Ga}) + E(GaAs), \quad (10)$$

где $E(V_{As})$ и $E(V_{Ga})$ – энергии формирования вакансий As и Ga, соответственно, $E(GaAs)$ – энергия формирования элементарной ячейки GaAs.

Энергия формирования антиструктурного дефекта может быть вычислена, соответственно, следующим образом:

$$E(Ga_{As}) = E_{def} - [E_{nol} - E(As) + E(Ga)], \quad (11)$$

$$E(As_{Ga}) = E_{def} - [E_{пол} - E(Ga) + E(As)],$$

где $E_{пол}$ – полная энергия ячейки GaAs; E_{def} – полная энергия ячейки GaAs, содержащей точечные дефекты, $E(As)$ – энергия атомов As и $E(Ga)$ – энергия атомов Ga.

Теоретическое определение влияния точечных дефектов в подложке арсенида галлия на его механические свойства было выполнено с использованием программного пакета CASTEP, который позволяет использовать метод псевдопотенциала на основе метода функционала плотности DFT. Для моделирования была выбрана сетка 2x2x2 по схеме Монхорста–Пака для k-точек и зона Бриллюэна.

Структурно GaAs представляет собой гранецентрированную кубическую структуру, в которой атомы (ионы) находятся в вершинах и в центрах каждой грани куба. Каждый угловой атом входит в восемь элементарных ячеек, а находящийся в центре грани – в две соседние ячейки. В центре куба атома нет. В том случае, если рассматривается антиструктурный дефект, в модели четырехгранный центральный атом исключается или заменяется антиструктурным атомом. Для оптимизации геометрии выбран алгоритм BFGS [7]. Энергетический порог для основания плоской волны был выбран равным 500 эВ, а для расчета упругих постоянных был выбран уровень 300 эВ.

Как известно, постоянные кристаллической решетки чистого GaAs являются фиксированными постоянными. Появление точечных дефектов изменяет силу связи между атомами, и, как следствие приводит к деформации кристаллической решетки, при этом расположение атомов определяется, в основном, не симметрией решетки, а позицией равновесия, в которой сила равна нулю. Существование точечных дефектов изменяет силу связи между атомами, и приводит к деформации кристаллической решетки. Поэтому, постоянные кристаллической решетки подложки GaAs значительно изменяются при наличии точечных дефектов, что влияет на механические и оптические свойства подложки. Так, например, если чистый GaAs имеет параметры кристаллической решетки равные $a=b=c=1,1306$ нм, то вакансия V_{As} приводит к изменению параметров $a=b=c=1.072$ нм. Примерно такое же значение соответствует и вакансиям V_{Ga} , дефектам внедрения и дефектам замещения, за исключением дефекта As_{Ga} , который не приводит к изменению параметров кристаллической решетки.

В общем случае отношение между напряжением и деформацией материала, который подвержен незначительной деформации, может быть выражено как

$$\sigma_i = c_{ij} \epsilon_j, \quad (12)$$

где σ_i – компоненты тензора напряжения, ϵ_j – компоненты тензора деформации, c_{ij} – упругие постоянные).

В данной работе нами были вычислены значения упругих постоянных подложек GaAs путем вычисления

компонентов тензора напряжения с учетом того, что величина деформации вызываемая точечными дефектами незначительна. Расчет упругих постоянных был выполнен используя программное обеспечение CASTEP.

Как известно, есть три независимые упругие постоянные в бездефектной подложке GaAs: C_{11} , C_{12} и C_{44} , значения которых находятся в следующем соотношении: - $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{13} = C_{23}$ и $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. Однако, при условии наличия точечных дефектов, симметрия подложки GaAs изменяется, приводя к девяти независимым упругим постоянным: C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} и C_{66} .

Результаты расчета упругих постоянных показаны на рис. 1.

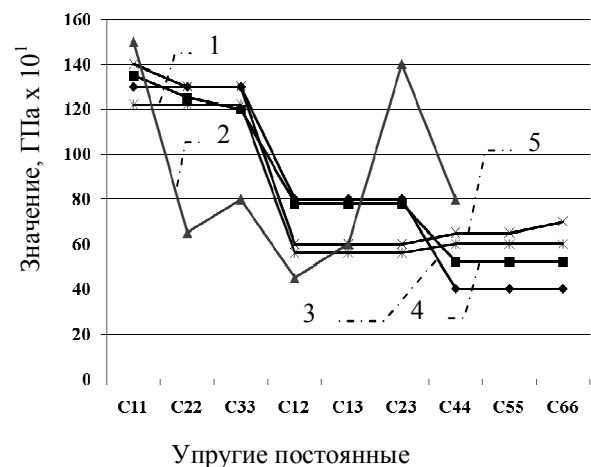


Рисунок 1– Вычисленные значения упругих постоянных в подложках GaAs содержащего точечные дефекты, и экспериментально полученные значения упругих постоянных [8] (кривая GaAs): 1 – экспериментальные данные; 2 – междуузельный дефект As_i; 3 – междуузельный дефект Ga_i; 4 – вакансия V_{Ga}; 5 – вакансия V_{As}

Можно видеть, что для кристаллической ячейки которая содержит точечные дефекты по сравнению с такой же ячейкой без дефектов, упругие постоянные GaAs с дефектами As_{Ga} совпадают с постоянными GaAs без дефектов, в то время как значения упругих постоянных с дефектами As_i значительно отличаются. Кроме того, наличие других четырех видов точечных дефектов, приводит к увеличению упругих постоянных подложек GaAs – C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} и C_{23} по сравнению с GaAs без дефектов, а значения C_{44} , C_{55} и C_{66} , уменьшаются.

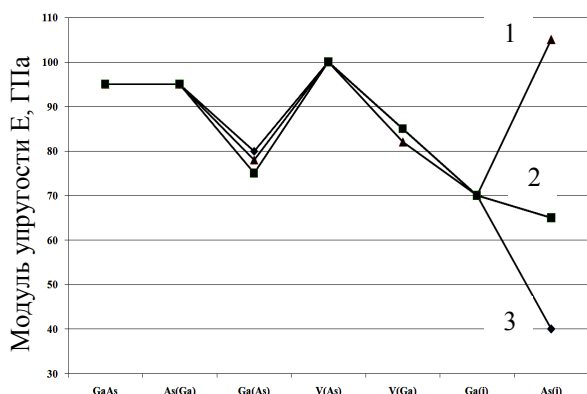
Зависимость величины полученных упругих постоянных от вида точечного дефекта которым вызываются различные деформации, можно объяснить различием механических свойств в подложке GaAs вдоль различного кристаллографического направления [9]. В тоже время изменение упругих постоянных, вызванных дефектом Ga_i , являются самыми очевидными. Поэтому, на механические свойства подложки GaAs главным образом влияют дефекты As_i и Ga_i .

Как известно, чем выше значение упругих постоянных материала, тем меньше последний подвержен растяжению. Упругие постоянные C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} и C_{23} представляют собой отношения основных усилий и основных деформаций, C_{44} , C_{55} и C_{66} являются отношениями усилий сдвига и деформации сдвига.

Результаты математического моделирования показывают, что существование дефектов приводит к возникновению тангенциальной деформации в подложке GaAs, в тоже время деформации в основных направлениях не происходит или незначительна. Твердость подложки GaAs в основных кристаллографических направлениях увеличивается. Кроме того, можно видеть, что с увеличением параметров кристаллической решетки упругие постоянные уменьшаются.

Использование предложенной модели также позволяют оценить значения модуля Юнга E , подложки GaAs.

На рис. 2 приведены рассчитанные значения модуля Юнга E_x , E_y и E_z в направлении [100], [010] и [001] для подложки с различными видами точечных дефектов.



Бездефектный (GaAs), антиструктурные (As(Ga), Ga(As)), вакансии (V(As), V(Ga)), междуузельные (Ga(i), As(i)) дефекты

Рисунок 2 – Вычисленные значения модуля Юнга для бездефектного GaAs и для GaAs с различными вида точечных дефектов:

1 – E_x ; 2 – E_y ; 3 – E_z

Модуль Юнга в подложках GaAs без дефектов является постоянной величиной по кристаллографическим направлениям, в то время как существование точечных дефектов приводит к изменению значения модуля Юнга в зависимости от различных кристаллографических направлений. Как можно видеть из рис. 2, отличие модуля Юнга в трех кристаллографических направлениях, вызванные точечными дефектами Ga_{As} и As_i , составляют значительную величину, особенно, для дефектов As_i , при этом значение E_y ([001]) больше, чем E_x ([100]) и E_z ([010]).

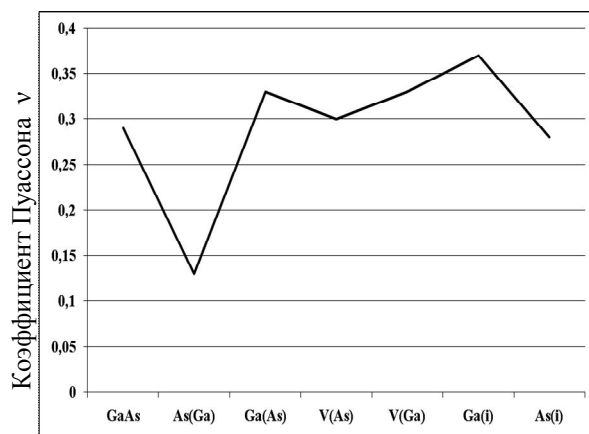
Таким образом, можно сделать вывод, что наличие точечных дефектов в подложках GaAs уменьшает сопротивляемость деформации сдвига, но увели-

чивает прочность подложки GaAs за счет того, что атомы располагаются ближе друг к другу.

Для полной характеристики механических свойств подложки GaAs кроме знания влияния точечных дефектов на значение модуля Юнга требуется оценка влияния точечных дефектов на коэффициент Пуассона, который показывает зависимость между продольными и поперечными деформациями подложки и характеризует ее упругие свойства.

Разработанная модель позволила получить расчетные значения коэффициента Пуассона ν в подложках GaAs с различными внутренними точечными дефектами.

Полученные результаты показаны на рис. 3.



Бездефектный (GaAs), антиструктурные (As(Ga), Ga(As)), вакансии (V(As), V(Ga)), междуузельные (Ga(i), As(i)) дефекты

Рисунок 3 – Вычисленные значения коэффициента Пуассона для бездефектного GaAs и для GaAs с различными видами точечных дефектов

Анализ результатов моделирования показывает, что основное влияние на значение коэффициента Пуассона оказывают антиструктурные точечные дефекты типа As_{Ga} , остальные виды точечных дефектов не оказывают влияние. Также можно видеть, что точечные дефекты типа Ga_{As} , V_{Ga} , Ga_i приводят к увеличению значения коэффициента Пуассона, и как следствие к увеличению пластичности подложки что уменьшает возможность ее растрескивания при механических или термических обработках.

ВЫВОДЫ. 1. Разработана математическая модель, позволяющая определить влияние точечных дефектов в подложках арсенида галлия на его механические свойства.

2. Установлено, что точечные дефекты приводят к изменению параметров кристаллической решетки GaAs примерно на 0,6 нм по сравнению с бездефектным GaAs, а это, в свою очередь, приводит к девяти независимым упругим константам, при этом наибольшее отличие вызывают дефекты внедрения мышьяка As_i и вакансии мышьяка V_{As} .

3. Показано что точечные дефекты вида Ga_{As} и As_i могут приводить к изменению значения модуля Юнга и, как следствие, увеличивать прочность под-

ложки GaAs, а точечные дефекты вида Ga_{As} , V_{Ga} , Ga_i могут приводить к увеличению значения коэффициента Пуассона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujisaki Y. Nonstoichiometry fluctuations along striations in undoped semi-insulating GaAs // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – М. 126. – PP. 77–84.
2. Korytar D. Point-like and extended defects in Si and GaAs // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – V. 126. – PP. 30–40.
3. Dlubek A. Dlubek R., Krause O. Brümmer. Point defects in GaAs studied by correlated positron lifetime, optical, and electrical measurements. II. Point defects in GaAs irradiated with fast neutrons // *J. Physica Status Solidi (a).* – 1988. – V. 107. – PP. 111–121.
4. Оксанич А.П., Притчин С.Э., Седин Е.А. Разработка методики и устройства контроля структурно-

го совершенства кремниевых структур // АСУ и приборы автоматики. – 2011. – № 155. – С. 29–33.

5. Sanvito S., Hill N.A. First principles study of intrinsic defects in (Ga, Mn)As // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – V. 242–245. – PP. 441–446.
6. Tan T.Y. Point defects and diffusion mechanisms pertinent to the Ga sublattice of GaAs // *Mater. Chem. Phys.* – 1995. – V. 40 – PP. 245–252.
7. Yao Q., Xing H. and Meng L. Theoretical calculation of elastic properties of TiB₂ and TiB // *Chin. J. Nonferr. Metals.* – 2007. – V. 17. – PP. 1297–1301.
8. Brantley W.A. Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices // *J. Appl. Phys.* – 1973. – V. 44. – PP. 534–535.
9. Karakasidis T.E., Charitidis C.A. Vacancy effect on the elastic constants of layer-structured nanomaterials // *Theor. Appl. Fract. Mech.* – 2009. – V. 51(3). – PP. 195–201.

DEVELOPMENT OF A MATHEMATICAL MODEL OF DETERMINING THE EFFECT OF POINT DEFECTS IN GALLIUM ARSENIDE SINGLE CRYSTALS ON ITS ELASTIC CHARACTERISTICS

S. Pritchyn

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University

vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600, Ukraine. E-mail: pritchinse@ukr.net

A mathematical model of the effect of point defects on the mechanical properties of the substrates of gallium arsenide was developed. The modeling was performed using first-principles via the CASTEP software package. With the help of the model developed the effect of such point defects as vacancies, interstitial, and antisites was investigated. It is shown that the point defects occurrence leads to changes in the parameters of crystal lattice decreasingly. Also, the occurrence of point defects is followed by the changes in symmetry of GaAs substrate and increase of the number of elastic constants to 9. The point defects of Ga_{As} and As_i types change the value of Young's modulus and enlarges the strength of GaAs substrate, and such point defects as Ga_{As} , V_{Ga} , Ga_i runs up the value of Poisson's ratio, increasing the plasticity of the substrate.

Key words: substrates of gallium arsenide, point defects, mathematical modeling.

REFERENCES

1. Fujisaki Y. Nonstoichiometry fluctuations along striations in undoped semi-insulating GaAs // *J. Cryst. Growth.* – 1993 – Vol. 126. – PP. 77–84
2. Korytar D. Point-like and extended defects in Si and GaAs // *J. Cryst. Growth.* – 1993 – Vol. 126. – PP. 30–40.
3. Pritchard R.E., McQuaid S.A., Hart L. et al. Native defects in low-temperature GaAs and the effect of hydrogenation // *J. Appl. Phys.* – 1995 – Vol. 78. – PP. 2411–2423.
4. Оксанич А.П., Притчин С.Э., Седин Е.А. Development of techniques and devices for the control of structural perfection of Silicon structures // *Management Information System and Devices.* – 2011. – Vol. 155 – PP. 29–33. [in Russian]
5. Sanvito S., Hill N.A. First principles study of intrinsic defects in (Ga, Mn)As // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – Vol. 242–245. – PP. 441–446.

6. Tan T.Y. Point defects and diffusion mechanisms pertinent to the Ga sublattice of GaAs // *Mater. Chem. Phys.* – 199. – Vol. 40 – PP. 245–252.
7. Yao Q., Xing H., Meng L. Theoretical calculation of elastic properties of TiB₂ and TiB // *Chin. J. Nonferr. Metals.* – 2007. – Vol. 17. – PP. 1297–1301.
8. Brantley W.A. Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices // *J. Appl. Phys.* – 1973 – Vol. 44. – PP. 534–535.
9. Karakasidis T.E., Charitidis C.A. Vacancy effect on the elastic constants of layer-structured nanomaterials // *Theor. Appl. Fract. Mech.* – 2009. – Vol. 51(3) – PP. 195–201.

Стаття надійшла 29.01.2013.