

Академік НАН України **І. М. Вишневський, О. М. Гонтарук,  
О. В. Конорева, П. Г. Литовченко, В. С. Манжара,  
М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник**

## Комп'ютерне моделювання структурних пошкоджень у монокристалах фосфіду галію

*Сучасні методи комп'ютерного моделювання дають змогу розрахувати енергії утворення різноманітних дефектів ґратки і досліджувати вплив на них зовнішніх факторів. Ми застосували метод молекулярної динаміки для визначення основних параметрів, що характеризують радіаційні пошкодження у кристалах фосфіду галію: порогової енергії утворення дефекту  $E_d$ , енергії утворення вакансії, дивакансії, вакансійних пустот, атомів проникнення та антиструктурних дефектів. Одночасно із експериментальних даних, одержаних нами на опроміненні електронами кристалів GaP, визначено величини порогових енергій зміщення атомів Ga та P: за зміною початкової швидкості видалення носіїв  $(dn/d\Phi)_{\Phi \rightarrow 0}$  та за падінням інтенсивності випромінювання зв'язаного екситону. Одержані значення  $E_d$  корелюють із даними комп'ютерного моделювання.*

Енергія утворення дефектів структури найпростішого виду — пари Френкеля або дефекту Шотткі — зумовлює величину порогової енергії зміщення атома  $E_d$ , важливого індивідуального параметра кристала, який характеризує його радіаційну стійкість і на основі якого обчислюється переріз виникнення радіаційних пошкоджень, визначається їхня концентрація, проводиться моделювання каскадних зміщень, прогнозується структура утворень, ініційованих опроміненням високоенергетичними частками.

Значення мінімальних енергій, необхідних для незворотного зміщення атома з вузла ґратки у міжвузля, для деяких кристалів можна знайти в роботі [1]. Із наведених в [1] даних видно, що результати, одержані різними авторами, можуть відрізнятися навіть вдвічі для однакових об'єктів.

Сучасні методи комп'ютерного моделювання надають широкі можливості точного розрахунку енергії утворення різноманітних дефектів ґратки і дозволяють досліджувати вплив на них зовнішніх факторів, наприклад температури, що може стати ефективним інструментом при вивченні процесів відпалу порушень структури радіаційного походження. Найвні програми комп'ютерного моделювання також дозволяють передбачити результат взаємодії іонів у атомному кластері. Наприклад, у роботі [2] показано, що у випадку однозарядного центрального катіона формується структура NaCl; коли ж він двозарядний — виникає ґратка BaF<sub>2</sub>.

Порівнюючи експериментальні результати визначення  $E_d$  та дані комп'ютерного моделювання, можна одержати уточнену величину цього параметра для певного кристала.

**Експеримент.** Визначення порогових енергій зміщення фосфору і галію проводилося нами на електронному прискорювачі, енергія частинок якого плавно змінювалася в межах 0,2–1 МеВ. Температура опромінення контролювалася термopарою і була близькою до кімнатної (відхилення від температурного режиму становили  $\pm 5$  К).

В середньому рухомий електрон з  $E = 1$  MeV в кристалі GaP на 100 мк шляху втрачає 100 кеВ і в області низьких енергій необхідно обмежувати товщини зразків. У нашому випадку для отримання однорідного розподілу дефектів у кристалі GaP товщиною 260 мкм опромінювання проводилося з обох боків. Величина потоку в кожному випадку підбиралася такою, щоб зміна концентрації вільних носіїв не перевищувала 30% (для  $E = 300$  кеВ  $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ; для  $E = 950$  кеВ  $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ ). Вихідна концентрація вільних носіїв у даному зразку становила  $n = 10^{17}$  см $^{-3}$ .

**Результати.** В даній роботі моделювання структурних пошкоджень у монокристалах фосфіду галію здійснювалося методом молекулярної динаміки (МД), в основі якого лежить чисельне інтегрування класичних рівнянь руху атомів при заданих потенціалах міжатомної взаємодії та відомих початкових і граничних умовах [3]. Застосування цього підходу до дослідження властивостей дефектів у кристалах GaP виявилось перспективним — отримані результати корелюють з експериментальними [4].

Для описання міжатомної взаємодії використано потенціал Стіллінджера–Вебера [5] для ковалентних кристалів. Спрямованість зв'язків у ньому відображається за допомогою тричастинкового члена в розкладанні потенціалу:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (1)$$

$$U_2(r_{ij}) = \varepsilon A (B r_{ij}^{-4} - 1) \exp\{(r_{ij} - a)^{-1}\}; \quad r_{ij} = \frac{d_{ij}}{\sigma}, \quad (2)$$

де  $d_{ij}$  — довжина зв'язку між атомами  $i$  та  $j$ ;  $\varepsilon$  — енергія зв'язку між атомами;  $a$  — безрозмірний параметр, який визначає відстань обрізання взаємодії.

Тричастинковий член потенціалу має вигляд [5]:

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}), \quad (3)$$

де  $\theta_{ijk}$  — кут між зв'язками  $ij$  та  $ik$ ;  $h$  — наступна функція з параметрами  $\lambda, \gamma$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \varepsilon \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}] \left[ \cos \theta + \frac{1}{3} \right]^2. \quad (4)$$

Параметри  $A, B, \lambda$  та  $\gamma$  підбираються таким чином, щоб задовольнити емпіричні дані по структурі, енергії та властивостях кристала. Їхні величини для GaP наведено у табл. 1.

Обчислення проводилось із використанням програми Lammmps (<http://lammmps.sandia.gov/>). Розмір систем, що моделювалися, вибирався таким, щоб похибка обчислень не перевищувала кількість цифр після коми в форматі зображення даних програми Lammmps (0,0001), і становив  $20 \times 20 \times 20$  елементарних комірок, або 64000 атомів. Граничні умови — періодичні. Крок за часом ( $\tau = 10^{-15}$  с) вибирався залежно від температури системи при моделюванні і був максимальним, при умові стабільності енергії.

Розрахунок енергії утворення вакансії  $E_V$  проведено за співвідношенням

$$E_V = E_V^{\text{кР}} - (N_{\text{Ga}} E_{\text{Ga}}) - (N_{\text{P}} E_{\text{P}}), \quad (5)$$

де  $N_{\text{Ga}}, N_{\text{P}}$  — кількість атомів Ga та P, відповідно, у кристалі з вакансією.

Таблиця 1. Параметри потенціалу Стіллінджера–Вебера для GaP [6]

$\varepsilon$ , eV	$\sigma$ , Å	$\lambda$	$a$	$A$	$B$	$\gamma$	$\theta$
1,78	2,0642	29,57	1,8	7,62333	0,681	1,2	-1/3

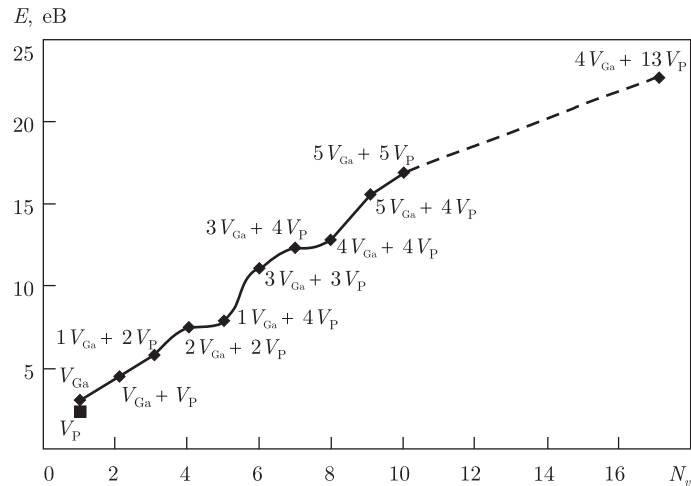


Рис. 1. Залежність енергії утворення вакансійного дефекту від числа вакансій, що входять до його складу

При температурі 0 К моделювалися кристали GaP з вакансією в центрі та без неї. Після релаксації системи — зміни положення атомів до мінімальної енергії кристала — обчислювалась його енергія з вакансією ( $E_V^{KP}$ ), енергія атомів Ga ( $E_{Ga}$ ) та P ( $E_P$ ) в ідеальному кристалі.

Енергії утворення вакансій галію та фосфору дорівнюють, відповідно,  $E_V^{Ga} = 2,93$  eB,  $E_V^P = 2,44$  eB.

У бінарних алмазоподібних напівпровідниках із тетраедричною координацією атомів моделі дивакансії відповідає відсутність двох сусідніх атомів (Ga та P — у нашому випадку).

Враховуючи значення, отримані для енергій утворення вакансій, одержуємо для дивакансії у GaP  $E_{2V}^{GaP} = 5,37$  eB, що перевищує число, одержане методом МД (4,34 eB). Звідси видно, що енергія релаксації кристала, яка виділяється у процесі перерозподілу електронних зв'язків, є доволі значною — понад 1 eB.

На рис. 1 показано залежність енергії утворення вакансійного дефекту від числа вакансій, які входять до його складу, одержану методом МД. У межах поділок 5–7 та 8–10 на абсцисі виникають нерегулярності (зростання нахилу), зумовлені більшою кількістю вакансій галію. Видалення декількох атомів фосфору одночасно ( $4V_{Ga} + 13V_P$ ) зменшує нахил кривої  $E(N_V)$ .

Середнє значення величини  $dE(N_V)/dN_V$  у пустотах великого розміру визначає зміну енергії скупчення після приєднання до нього однієї додаткової моновакансії. У фосфіді галію, як видно з рис. 1, ця зміна становить  $\sim 1$  eB.

Розрахунок, проведений для визначення енергій міжвузлових атомів  $P_i$  та  $Ga_i$ , показав, що  $E_{P_i} = 2,41$  eB,  $E_{Ga_i} = 1,41$  eB.

Знаючи величини енергій вакансій в обох підгратках кристала та енергії міжвузлових атомів  $E_{P_i}$ ,  $E_{Ga_i}$ , можна оцінити енергію формування пари Френкеля:

$$E_{\text{пари}} = E_V + E_i. \quad (6)$$

Для чотирьох можливих конфігурацій пар у GaP одержуємо:

$$E_{\text{пари}}^P = E_V^P + E_i^P = 2,44 + 8,67 = 11,11 \text{ (eB)}, \quad (7)$$

$$E_{\text{пари}}^{P,Ga} = E_V^P + E_i^{Ga} = 2,44 + 7,54 = 9,98 \text{ (eB)}, \quad (8)$$

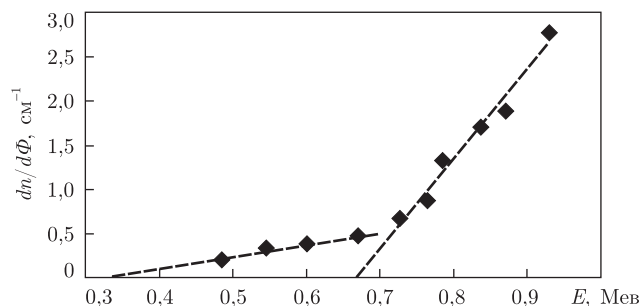


Рис. 2. Залежність початкової швидкості видалення носіїв у досліджуваних кристалах від енергії електронів у пучку

$$E_{\text{пари}}^{\text{Ga}} = E_V^{\text{Ga}} + E_i^{\text{Ga}} = 2,93 + 7,54 = 10,47 \text{ (eV)}, \quad (9)$$

$$E_{\text{пари}}^{\text{Ga,P}} = E_V^{\text{Ga}} + E_i^{\text{P}} = 2,93 + 8,67 = 11,6 \text{ (eV)}, \quad (10)$$

де  $E_{\text{пари}}^{\text{P}}$ ,  $E_{\text{пари}}^{\text{R,Ga}}$  — пари Френкеля у підгратках фосфору та галію, відповідно.  $E_V^{\text{P}} + E_i^{\text{Ga}}$  та  $E_V^{\text{Ga}} + E_i^{\text{P}}$  — пари, в яких міжвузловий атом належить одній підгратці, вакансія — іншій.

Видно, що енергії пар Френкеля в обох підгратках фосфіду галію близькі за величиною. Слід відзначити, що вони тотожні пороговій енергії  $E_d$  зміщення атома при опроміненні, оскільки енергія падаючого електрона витрачається на створення двох дефектів — вакансії та міжвузлового атома, розташованого поблизу вакансії. Зазвичай  $E_d$  оцінюють, користуючись емпіричним співвідношенням [7]:

$$E_d = 0,895 \left( \frac{10}{a_0} \right)^{4,353}, \quad (11)$$

де  $a_0$  — параметр ґратки.

При  $a_0 = 5,447 \text{ \AA}$  одержуємо  $E_d^{\text{GaP}} = 12,676 \text{ eV}$  — значення, близьке до наведених вище величин  $E_d$ .

Використовуваний нами метод МД також дав змогу визначити енергію комплексу із двох антиструктурних дефектів, розташованих на відстані, більшій ніж  $2a_0$ . Розрахунки показують, що ця величина у GaP дорівнює  $E_{\text{ант}} = 3,818 \text{ eV}$ .

Наведені результати моделювання доцільно зіставити з нашими експериментальними даними, одержаними при визначенні порогових енергій зміщення атомів у кристалах фосфіду галію, опроміненого електронами, яке здійснювалось двома способами: за зміною початкової швидкості видалення носіїв  $(dn/d\Phi)_{\Phi \rightarrow 0}$  і за зниженням інтенсивності випромінювання екситона, зв'язаного на ізоелектронній домішці азота.

Оскільки основні центри, що компенсують електропровідність фосфіду галію, на відміну від більшості напівпровідників групи  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , стабільні при кімнатній температурі [8], опромінення проводилося при 300 К.

На рис. 2 показано залежність початкової швидкості видалення носіїв у досліджуваних кристалах від енергії електронів у пучку. Наявність двох порогів  $E = 670 \pm 50 \text{ keV}$  і  $E = 330 \pm 30 \text{ keV}$  (див. рис. 2) зумовлена значними відмінностями в масах атомів галію та фосфору.

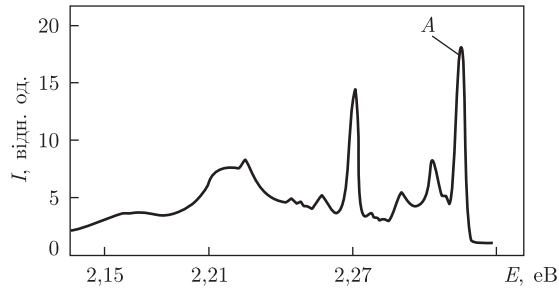


Рис. 3. Спектр фотолюмінісценції зразка GaP *n*-типу: нелегованого, вирощеного з розчину-розплаву, виміряний при 4 К. А — лінія екситона, зв'язаного на атомі азоту

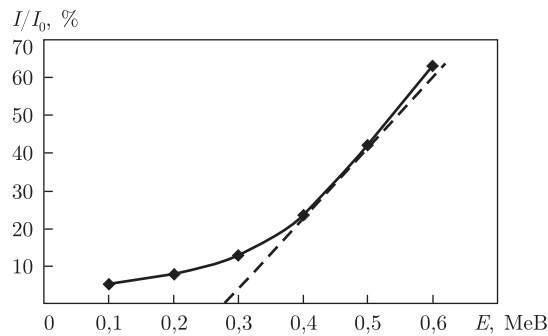


Рис. 4. Залежність інтенсивності екситонної рекомбінації від енергії електронів

Використавши вираз

$$E_d = \frac{2E(E + 2mc^2)}{Mc^2}, \quad (12)$$

в якому  $M$  — маса вибитого атома;  $E$  — енергія електрона у пучку;  $m$  — маса спокою електрона;  $c$  — швидкість світла;  $E_d$  — порогова енергія зміщення атомів у ґратці і, враховуючи, що зміщенню атома більшої маси (Ga) відповідає більша порогова енергія, отримуємо  $E_d^P = 30,7 \pm 0,2$  еВ та  $E_d^{Ga} = 34,3 \pm 0,3$  еВ.

У спектрі фотолюмінісценції монокристалів фосфіду галію, вирощених із розчину-розплаву, у білякрайовій області при  $T = 4,2$  К спостерігається інтенсивна лінія азоту, що заміщує фосфор і є ізоелектронною домішкою [9, 10] (рис. 3).

Раніше нами експериментально встановлено, що введення дефектів супроводжується падінням інтенсивності випромінювання зв'язаного екситона, причому порівняно з іншими смугами люмінісценції лінія азоту в декілька разів чутливіша до дії радіації [11].

Експериментальну залежність інтенсивності екситонної рекомбінації від енергії електронів показано на рис. 4. Якщо положення першого порогу не досить чітке, то для другого маємо значення  $E_{пор} = 280 \pm 20$  кеВ, що дає величину  $E_d = 25 \pm 3$  еВ. Очевидно, що останній результат визначення порогової енергії зміщення атомів фосфора точніший завдяки високій чутливості методу і кращій структурній досконалості кристалів, вирощених із розчину-розплаву.

Окрім цього, локалізація атома азоту у фосфідній підґратці свідчить також про повну відповідність знайденої величини  $E_d = 25$  еВ пороговій енергії зміщення саме атомів фосфору. Потрібно зауважити, що знайдені двома експериментальними методами значен-

ня порогових енергій зміщення атомів у ґратці фосфіду галію добре узгоджуються між собою.

Порівнюючи експериментальні значення порогових енергій із результатами комп'ютерного моделювання, бачимо, що експеримент дає величини  $E_d$  більші від розрахункових. Причина невідповідності полягає в неадіабатичності ударного зміщення атома. В момент удару деформуються і рвуться електронні зв'язки. Область збудження може поширюватися на відстань, що дорівнює п'яти координаційним сферам; середні відхилення при коливаннях атомів ґратки близькі до величин у розплавленому зразку. Саме тому температура плавлення корелює з величиною порогової енергії кристала [7]. Отже, значна частина енергії електрона, який зміщує атом, передається ґратці, що не враховується у простій моделі пружного лобового зіткнення, а відтак значення порогових енергій, одержані методом МД, де враховується релаксація кристала, заслуговують на більшу довіру.

На закінчення відзначимо: метод молекулярної динаміки використано для визначення основних параметрів, що характеризують радіаційні пошкодження у кристалах фосфіду галію: порогової енергії, енергії утворення вакансії, дивакансії, вакансійних пустот, атомів проникнення та антиструктурних дефектів. Експериментально двома незалежними способами визначено величини порогових енергій зміщення атомів Ga та P. Одержані значення  $E_d$  корелюють із даними комп'ютерного моделювання. Певна розбіжність розрахункових та експериментальних результатів зумовлена існуванням локальних втрат енергії на збудження ґратки та електронної підсистеми кристала.

1. Уваров Е. Ф. Радиационные эффекты в широкозонных полупроводниках  $A^{III}B^V$  // Обзоры по электронной технике. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. – Москва: ЦНИИ Электроника, 1978. – Вып. 13 (584). – 77 с.
2. Салій Я. П., Фрейк І. М. Комп'ютерне моделювання іонних кластерів і дефектів у них // Фізика і хімія тв. тела. – 2005. – 6, № 3. – С. 428–433.
3. Назаров А. А., Мулюков Р. Р. Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии. – Уфа: РИО Баш ГУ, 2010. – 156 с.
4. Ribeiro-Silva C. I., Rino J. P., Goncalves Luis G. V., Picinin A. An effective interaction potential for gallium phosphide // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – 23. – P. 1–8.
5. Stillinger F. H., Weber T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // Phys. Rev. B. – 1985. – 31, No 8. – P. 5262–5271.
6. Ichimura M. Stillinger–Weber potentials for III–V compound semiconductors and their application to the critical thickness calculation for InAs/GaAs // Phys. Stat Sol. (a). – 1996. – 153. – P. 431–437.
7. Дженс Ли-жэнь, Корбет Дж. Дефектообразование в материалах, применяемых в электронике: Тр. Ин-та инж. по электро- и радиоэлектр. – 1974. – 62, № 9. – С. 27–35.
8. Конозенко И. Д., Семенов А. К., Хиврич В. И. Радиационные эффекты в кремнии // Киев: Наук. думка, 1974. – 200 с.
9. Klontz E. E., Pepper R. R., Lark-Horovits K. Electrical properties of electron bombarded Ge // Phys. Rev. – 1955. – 98A. – P. 1535.
10. Thomas D. G., Hodfield G. G. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium-phosphide // Ibid. – 1966. – 150. – P. 680–689.
11. Hontaruk O., Komoreva O., Litovchenko P. et al. Radiative recombination in initial and electron-irradiated GaP crystals // Semic. Phys. Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2010. – 13, No 1. – P. 30–35.

Академик НАН Украины **И. Н. Вишнеvский, А. Н. Гонтарук, О. В. Конорева, П. Г. Литовченко, В. С. Манжара, М. Б. Пинковская, В. П. Тартачник**

### **Компьютерное моделирование структурных повреждений в монокристаллах фосфида галлия**

*Современные методы компьютерного моделирования позволяют рассчитать энергии образования различных дефектов решетки и исследовать влияние на них внешних факторов. Мы применили метод молекулярной динамики для определения основных параметров, характеризующих радиационные повреждения в кристаллах фосфида галлия: пороговой энергии образования дефекта  $E_d$ , энергии образования вакансии, двувакансии, вакансионных пустот, атомов проникновения и антиструктурных дефектов. Одновременно из экспериментальных данных, полученных нами на облученных электронами кристаллах GaP, определены величины пороговых энергий смещения атомов Ga и P: по изменению начальной скорости удаления носителей  $(dn/d\Phi)_{\Phi \rightarrow 0}$  и по падению интенсивности излучения связанного экситона. Полученные значения  $E_d$  коррелируют с данными компьютерного моделирования.*

Academician of the NAS of Ukraine **I. M. Vyshnevsky, O. M. Hontaruk, O. V. Konoreva, P. G. Litovchenko, V. S. Manzhara, M. B. Pinkovska, V. P. Tartachnyk**

### **Computer simulation of structural defects in GaP monocrystals**

*Modern methods of computer simulation allow calculating the creation energy of lattice defects and their changes caused by external factors. We use the molecular dynamics method to study main parameters of radiation defects in GaP: threshold energy of defect formation  $E_d$  and the energies of formation of a vacancy, a double vacancy, vacancy cavities, penetrating atoms, and antistructural defects. Values of threshold shift energies of P and Ga atoms are obtained from experimental data obtained on electron-irradiated crystals, namely: changes of the initial velocity of carrier removal  $(dn/d\Phi)_{\Phi \rightarrow 0}$  and a decrease of the emission intensity of a bound exciton. The obtained values of  $E_d$  correlate with the results of the computing modeling.*