

І.В. Рогозін¹, О.В. Мараховський²

Теоретичний аналіз високотемпературної рівноваги власних точкових дефектів у бездомішковому нітриді галію

¹Бердянський державний педагогічний університет, 71118, Бердянськ, вул. Шмідта, 4 rogozin@bdpu.org

²Академія управління та інформаційних технологій, 71112, Бердянськ, вул. Урицького, 3

Проведено термодинамічний аналіз складу власних дефектів у GaN при температурі 1400 К. Дані розрахунку рівноважних діаграм власних точкових дефектів за схемою Шотткі добре погоджуються з експериментальними результатами. Показано, що постачальником електронів у бездомішковому n-GaN є вакансії азоту – V_N^* , а основним компенсуючим центром вакансії галію – V_{Ga}^m . Механізм компенсації у матеріалі р-типу зумовлений V_N^* , а також комплексами за участю вакансій азоту.

Ключові слова: GaN, власні дефекти, компенсація

Стаття постуила до редакції 05.09.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

Вступ

Незважаючи на істотні успіхи у розробці світлодіодів і лазерів, що випромінюють в ультрафіолетовій і синьо-зеленій областях спектра на основі нітриду галію і його твердих розчинів [1], залишається багато нез'ясованого у механізмі впливу власних дефектів на його люмінесцентні й електрофізичні властивості. Одержувані під час відсутності легування домішками р-типу плівки й об'ємні кристали GaN характеризуються електронним типом провідності з концентрацією носіїв 10^{17} - 10^{19} см⁻³ [2-5]. Для нітриду галію, як і для широкозонних напівпровідників групи А²В⁶ характерне явище самокомпенсації – нейтралізації дії введених домішок акцепторного типу утворенням власних дефектів донорів, що енергетично вигідно для кристалу.

У залежності від методів синтезу та наступних термічних обробок, механізм компенсації має різний характер. Так, за компенсацію n-типу провідності бездомішкового GaN відповідають вакансії галію V_{Ga} , що виконують роль акцепторів, при цьому інші акцепторні дефекти N_i або N_{Ga} не враховуються оскільки енергія їх утворення багато більша ніж у V_{Ga} [6]. У випадку синтезу методом МOCVD плівки GaN:Mg мають високий питомий опір або напівізолюючі. Це зумовлено присутністю водню, що призводить до пасивації акцепторів за рахунок утворення комплексів Mg-H [7]. З іншого боку автори [8] пояснюють механізм компенсації р-

GaN:Mg утворенням комплексів $Mg_{Ga}-V_N$. На думку авторів [9] компенсація р-типу GaN:Mg зумовлена неконтрольованою домішкою О, концентрація якого може дорівнювати або бути навіть більша ніж концентрація Mg. Домішка О утворює комплекси $Mg_{Ga}-O_N$, що призводить до компенсації магнію. Але у разі отримання плівок GaN:Mg методом МВЕ у камері росту відсутня атмосфера яка містить О або Н. Тому основними центрами що компенсують р-тип є вакансії азоту або комплекси $Mg_{Ga}-V_N$ [10]. Першопринципні розрахунки [11], а також експериментальні дані [12] вказують на те, що у бездомішковому GaN можуть утворюватись комплекси протилежно заряджених дефектів типу $(V_{Ga} - V_N)^n$ або $(V_N - V_{Ga})^{m*}$.

У роботі вперше проведено розрахунок діаграм рівноваги складу власних точкових дефектів у бездомішковому GaN з урахуванням утворення дівакансій використовуючи метод квазіхімічних реакцій [13].

І. Теоретичний аналіз і обговорення

Теоретичний аналіз концентрації власних точкових дефектів у нітриді галію дозволяє визначити його основні електричні й оптичні властивості в залежності від умов одержання або наступних термообробок. Головною проблемою в подібних розрахунках є визначення типу переважаючих дефектів у різних інтервалах області гомогенності, їхнього зарядового стану й

енергетичного положення в забороненій зоні. Тому такий аналіз з одного боку дозволяє теоретично представити загальну картину присутності різних типів дефектів у кристалі, а з іншого перевірити експериментальні результати, зв'язані з визначенням глибини залягання енергетичних рівнів власних точкових дефектів.

Численні експериментальні роботи вказують на те, що за високу концентрацію електронів у GaN n-типу відповідає вакансія азоту – V_N^\bullet , що утворює дрібні донорні рівні, локалізовані при 25-35 меВ нижче дна зони провідності [2-5]. Як альтернатива розглядаються домішки O і Si, концентрація яких у бездомішкових плівках GaN може досягати 10^{17} - 10^{18} см⁻³ [9,14]. Look і ін. [15] в експериментах виконаних на плівках n-GaN опромінених електронами з енергією 0.42 МеВ знайшли два донорні рівні, які локалізовані на 26 і 70 меВ нижче дна зони провідності. На думку авторів, рівень 70 меВ обумовлений V_N^\bullet , у той час як рівень 25 меВ імовірно зв'язаний з домішкою кисню – O_N . На противагу можна навести дані роботи [16], де рівень 25 меВ в опромінених зразках пов'язується з вакансією азоту – V_N^\bullet . Таким чином, експериментальні дані вказують на те, що енергетичний рівень V_N^\bullet локалізований на 25-70 меВ нижче дна зони провідності. Розрахунки, виконані з перших принципів методом псевдопотенціалу, вказують на те, що V_N може бути переважаючим типом дефектів у GaN і відповідати за n-тип провідності [17,18]. Neugebauer і Van de Walle показали [6], що вакансія азоту може бути основним компенсуючим центром у GaN p-типу.

В літературних джерелах відсутні експериментальні дані про спостереження вакансії азоту в зарядовому стані $V_N^{\bullet\bullet}$ і $V_N^{\bullet\bullet\bullet}$. Однак теоретично показано, що енергетичний рівень вакансії азоту в зарядовому стані $V_N^{\bullet\bullet\bullet}$ локалізований поблизу стелі валентної зони $E_V+0.56$ еВ [6], $E_V+0.9$ еВ [19]. За даними роботи [20] енергетичне положення вакансії азоту в зарядових станах V_N^\bullet , $V_N^{\bullet\bullet}$ і $V_N^{\bullet\bullet\bullet}$ складає $E_V+2.49$, $E_V+0.09$ і $E_V+0.58$ еВ відповідно.

Вакансія галію – потрійний акцептор, що створює енергетичні рівні поблизу валентної зони. Теоретичне значення енергетичних рівнів $V_{Ga}^'$, V_{Ga}'' і V_{Ga}''' складає 0.25, 0.65 і 1.1 еВ відповідно [14]. З вакансією галію автори [11,21] зв'язують рівні 0.5, 1.0 і 1.5 еВ вище стелі валентної зони. У бездомішковому n-GaN з вакансією галію пов'язують смугу фотолінійної емісії (ФЛ) 3.45 еВ – екситону зв'язаного на нейтральному акцепторі з глибиною залягання 0.2 еВ [22]. “Жовта” смуга, що спостерігається в спектрах низькотемпературної ФЛ з максимумом при 2.2 еВ, що є характерною для більшості епітаксійних технологій GaN пов'язується з V_{Ga}''' [22-24]. Автори [25] досліджуючи смугу 2.2 еВ

методом оптично детектуємого магнітного резонансу (ОДМР) прийшли до висновку, що дана смуга пов'язана з переходами дрібний донор – глибокий акцептор з $E_a \sim 1.2$ еВ, де у якості акцептора найімовірніше виступає V_{Ga}''' . Альтернативна модель за даними ОДМР запропонована авторами роботи [26]. На їхню думку, смуга 2.2 еВ зумовлена переходами глибокий донор – дрібний акцептор з $E_a \sim 0.2$ еВ, можливо V_{Ga}' . За аналогією з g фактором для ZnO, автори припускають, що роль глибокого донору відіграє вакансія азоту з рівнем залягання >1 еВ нижче дна зони провідності.

Переважаючим типом дефектів у нітридах III групи є дефекти по Шотткі, що мають низьку енергію утворення на відміну від дефектів по Френкелю [6]. Розрахунок діаграм рівноваги складу власних дефектів у GaN проведемо за схемою Шотткі при температурі 1400 К. Рівняння, що описують прийнятну схему дефектоутворення, запишемо в такий спосіб:

$$0 = V_{Ga}^x + V_N^x + H_S \quad [V_{Ga}^x][V_N^x] = K_S \quad (1)$$

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

$$V_{Ga}' = V_{Ga}'' + h + E_{a_2} \quad [V_{Ga}']p/[V_{Ga}'] = K_{a_2} \quad (3)$$

$$V_{Ga}'' = V_{Ga}''' + h + E_{a_3} \quad [V_{Ga}']p/[V_{Ga}'''] = K_{a_3} \quad (4)$$

$$V_N^x = V_N^\bullet + e + E_{d_1} \quad [V_N^\bullet]n/[V_N^x] = K_{d_1} \quad (5)$$

$$V_N^\bullet = V_N^{\bullet\bullet} + e + E_{d_2} \quad [V_N^{\bullet\bullet}]n/[V_N^\bullet] = K_{d_2} \quad (6)$$

$$V_N^{\bullet\bullet} = V_N^{\bullet\bullet\bullet} + e + E_{d_3} \quad [V_N^{\bullet\bullet\bullet}]n/[V_N^{\bullet\bullet}] = K_{d_3} \quad (7)$$

$$0 = h + e + E_g \quad pn = K_g \quad (8)$$

$$Ga_{Ga} = Ga_{газ} + V_{Ga}^x + H_{Ga} \quad K_{Ga} = [V_{Ga}^x]P_{Ga} \quad (9)$$

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

Рівняння електронейтральності запишемо у виді:

$$n + [V_{Ga}'] + 2[V_{Ga}'] + 3[V_{Ga}'''] = p + [V_N^\bullet] + 2[V_N^{\bullet\bullet}] + 3[V_N^{\bullet\bullet\bullet}] \quad (11)$$

Окрім цього врахуємо можливість утворення комплексів за участю вакансій.

$$V_{Ga}''' + V_N^\bullet = (V_{Ga} - V_N)'' + E_{b_1} \quad [(V_{Ga} - V_N)''] [V_{Ga}'''] [V_N^\bullet] = K_1 \quad (12)$$

$$V_N^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Ga}' = (V_N - V_{Ga})^{\bullet\bullet} + E_{b_2} \quad [(V_N - V_{Ga})^{\bullet\bullet}] [V_N^{\bullet\bullet\bullet}] [V_{Ga}'] = K_2 \quad (13)$$

$$V_{Ga}' + V_N^\bullet = (V_{Ga} - V_N)^x + E_{b_3} \quad [(V_{Ga} - V_N)^x] [V_{Ga}'] [V_N^\bullet] = K_3 \quad (14)$$

У рівняннях (1-10): V_{Ga} – вакансії галію; V_N – вакансії азоту; $(V_{Ga} - V_N)$ - асоціативний дефект; P_{Ga} – парціальний тиск пари галію. Крапкою позначений позитивний заряд; штрихом – негативний; e – електрон; h – дірка; n – концентрація електронів; p – концентрація дірок. Символ дефекту у дужках [] позначає концентрацію цього дефекту; E , H – енергії і ентальпії відповідних реакцій; K – константи рівноваги. Енергії іонізації дефектів відраховувалися від дна зони провідності (E_d) і стелі валентної зони (E_a). Температурна залежність

ширини забороненої зони GaN розраховувалася по формулі $E_g = 3.47 - (7.7 \times 10^{-4} T^2 / T + 600)$ [27].

Температурні поправки для визначення положення рівнів дефектів уводилися на підставі припущення, що всі енергетичні відстані змінюються пропорційно ширині забороненої зони. Розрахунок констант рівноваги реакцій (1-10) і діаграм рівноваги власних точкових дефектів проведений за методикою [13]. Для розрахунку констант рівноваги застосовували значення ефективної густини станів у зоні провідності $N_C = 4.3 \times 10^{14} T^{3/2} \text{ см}^{-3}$ та $N_V = 8.9 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ см}^{-3}$ у валентній зоні [27].

Відсутність експериментальних даних що до двозарядних станів вакансій неметалу (V_N, V_{As}) можна пояснити нестабільністю даних станів у з'єднаннях A^3B^5 , що вперше було показано на прикладі GaAs [28] і згодом для GaN [6,19,20]. Тому для розрахунків будемо враховувати тільки одно та тризарядні стани дефектів. Таким чином, виходячи з експериментальних і теоретичних даних, приймемо для розрахунків наступні енергетичні рівні однократно і трикратно заряджених дефектів: для вакансії галію – $E_{a_1} = 0.2$ і $E_{a_3} = 1.1$ eВ; вакансії азоту – $E_{d_1} = 0.07$ і $E_{d_3} = 2.9$ eВ відповідно. Рівняння електронейтральності (11) спростимо до виду:

$$n + [V'_{Ga}] + 3[V'''_{Ga}] = p + [V^*_N] + 3[V'''_N]. \quad (15)$$

На рис.1 приведена діаграма високотемпературної рівноваги дефектів для GaN у залежності від парціальних тисків компонентів, при температурі 1400 К. В області I переважаючим дефектом буде V^*_N і рівняння електронейтральності (15) буде мати вигляд:

$$[V^*_N] = n. \quad (16)$$

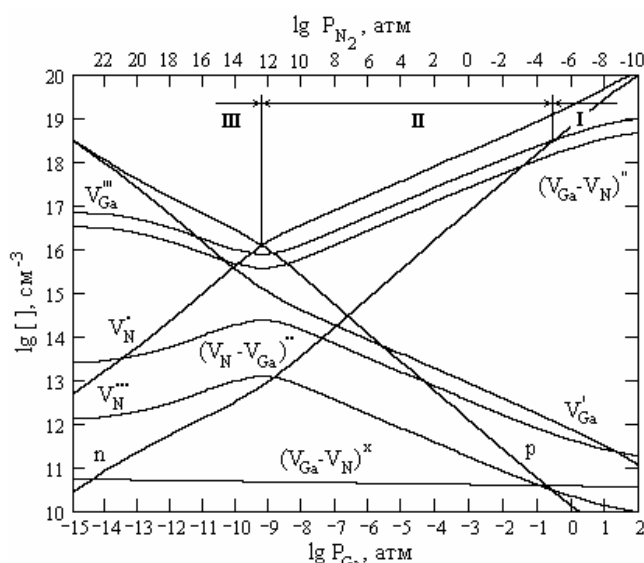


Рис.1. Діаграма рівноваги власних точкових дефектів у GaN при 1400 К. Енергетичний рівень вакансії азоту V'''_N в нижній половині забороненої зони $E_V + 0.6$ eВ.

Ця область буде визначати власно-дефектну електронну провідність. Концентрація електронів у даній області $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В області II також буде спостерігатися електронна провідність, однак концентрація носіїв буде зменшуватись зі збільшенням тиску азоту. Рівняння (15) у даній області переходить у:

$$[V^*_N] \approx 3[V'''_{Ga}]. \quad (17)$$

Тиск азоту в області II змінюється в межах 10^{-4} - 10^{12} атм. Концентрація V'''_{Ga} в області II складає 10^{16} - 10^{18} см^{-3} . Авторами [9,29] методом анігіляції позитронів досліджені кристали GaN вирощені при тиску 1.5 ГПа ($\sim 10^4$ атм) [30]. Кристали піддавалися бистрому охолодженню, що як відомо, дозволяє „заморозити” високотемпературну концентрацію дефектів [13]. Концентрація вакансій галію визначена з експерименту складає $\sim 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що добре погоджується з проведеними розрахунками.

В області III переважним типом дефектів є V'_Ga . Рівняння (15) матиме вигляд:

$$p = [V'_Ga]. \quad (18)$$

Як видно з діаграми, в області III власно-дефектна діркова провідність збільшується, однак при цьому тиск пари P_{N_2} необхідний для одержання p -типу контрольованого V'_Ga складає $> 10^{12}$ атм. Необхідно відзначити, що точка яка відповідає стехіометричному складові також лежить в області великих тисків азоту, тому одержувані кристали GaN завжди мають електронний тип провідності.

Якщо припустити, що рівень V'''_N локалізований вище середини забороненої зони (наприклад, $E_C - 1.1$ eВ [26]), то з'являється область електронейтральності $[V'''_N] = [V'''_{Ga}]$ (рис.2). З рис.2 видно, що мається широка область тисків азоту де провідність не

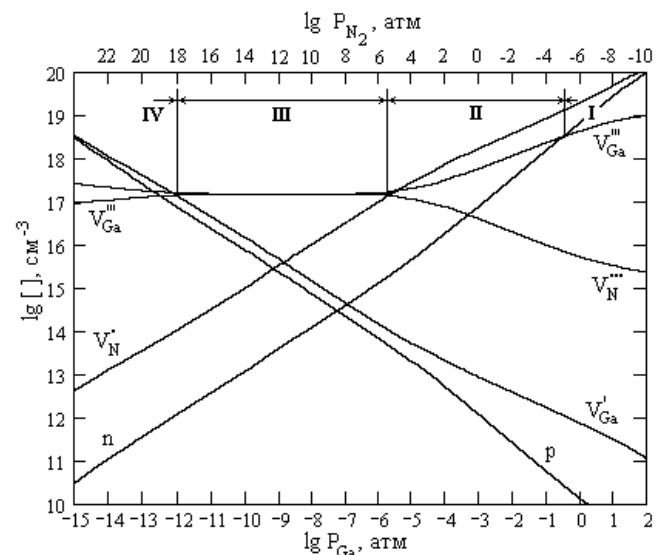


Рис.2. Діаграма рівноваги власних точкових дефектів у GaN при 1400 К. Енергетичний рівень вакансії азоту V'''_N у верхній половині забороненої зони $E_C - 1.1$ eВ.

змінюється і залишається дуже низькою. Діаграма представлена на рис.2 нагадує типову діаграму для широкозонних з'єднань A^2B^6 . Розрахунок високотемпературного складу власних дефектів в A^2B^6 по методу рішення системи рівнянь квазіхімічних реакцій дефектів проведений для ZnS [31], для ZnSe [32]. У даних роботах приймається, що рівень V_B^{**} лежить вище, ніж рівень V_A'' . Це приводить до однакових висновків для всіх цих з'єднань: мається широка область тисків пари металоїду P_{B_2} , де переважаючими дефектами є V_B^{**} і V_A'' , тобто власно-дефектна провідність цілком скомпенсована. Таким чином, у випадку розташування V_N^{***} у верхній половині забороненої зони повинний спостерігатися механізм компенсації аналогічний широкозонним A^2B^6 . Як видно з рис.2 концентрація $V_N^{***} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При цьому можна було б очікувати спостереження смуг ФЛ або сигналів ОДМР (ЕПР) зв'язаних з даним дефектом, однак прямі докази про спостереження V_N^{***} в літературі відсутні. Тому імовірно за все вакансія азоту V_N^{***} має енергетичний рівень поблизу стелі валентної зони [6,19], але як показують розрахунки (рис.1), концентрація даних центрів не перевищує 10^{13} см^{-3} . Хоча як показано у роботі [6] у випадку p-GaN:Mg вакансії азоту у зарядовому стані +3 можуть бути відповідальні за смугу ФЛ 2.9 еВ. Проведені нами розрахунки складу власних дефектів в кристалах GaN:Mg вказують на те, що в області електронейтральності $Mg_{Ga}^+ = p$ яка відповідає r-типу провідності, концентрація вакансій азоту $V_N^{***} > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [33]. Отже вакансія азоту у стані V_N^{***} може бути відповідальною за смугу ФЛ 2.9 еВ в p-GaN:Mg. У бездомішковому GaN необхідно також врахувати можливість утворення дівакансій. Теоретичні розрахунки вказують на те, що у n-GaN можуть утворюватись комплекси $(V_{Ga} - V_N)''$ згідно реакції (12), які мають енергію утворення нижчу від V_{Ga} [11]. Fang і ін. методом DLTS спостерігали глибокий донорний рівень $E_C - 0.17 - 0.23 \text{ еВ}$ з концентрацією $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ у бездомішкових плівках n-GaN отриманих методом HVPE [12]. На думку авторів спостерігаємий рівень може бути зумовлений

комплексом $(V_N - V_{Ga})^{**}$. Необхідно також врахувати можливість утворення нейтральних комплексів $(V_{Ga} - V_N)^{\times}$ наприклад за реакцією (14). Для розрахунку концентрації комплексів використаємо рівняння: $[AB] = [A][B](N_{\text{config}} / N_{\text{sites}}) \exp(E_b / kT)$ [6]. В цьому рівнянні $[A]$ – концентрація вакансій галію V_{Ga} , $[B]$ – концентрація вакансій азоту V_N , $[AB]$ – концентрація комплексів, N_{config} – число еквівалентних способів за яких може бути утворений дефект (для вакансій $N_{\text{config}}=1$ [6]), $N_{\text{sites}}(\text{GaN})=8.8 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [27], E_b – енергія зв'язку комплексу. Енергію зв'язку розрахуємо з урахуванням кулонівської взаємодії: $E_b = ze^2 / \epsilon r$, де z – заряд, e – заряд електрона, r – найближча відстань між дефектами, що утворюють комплекс, $\epsilon = 9.5$ [27]. При розрахунках необхідно також врахувати, те, що при утворенні вакансій відбувається релаксація кристалічної ґрати. Так при утворенні V_{Ga} у зарядовому стані -3 відбувається збільшення відстані між вакансією та найближчим атомом N на 10.6% у порівнянні із довжиною зв'язку Ga-N ($r = 1.94 \text{ \AA}$ [24]). Для вакансій азоту у зарядовому стані +1 та +3 відстань збільшується на 1.6% і 18.1% відповідно [34]. Розрахункові значення відповідних параметрів для комплексів вакансій наведені у таблиці 1. Як показують розрахунки (рис.1), переважним чином утворюються комплекси акцепторного типу $(V_{Ga} - V_N)''$ концентрація яких в області II може досягати $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрація комплексів $(V_N - V_{Ga})^{**}$ значно нижча і складає $\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$, що досить добре корелюється із величиною яка спостерігається експериментально [12]. Концентрація нейтральних комплексів $(V_{Ga} - V_N)^{\times}$ незначна і складає $< 10^{11} \text{ см}^{-3}$. В рівноважних умовах при температурі 1400 К відношення $[V_{Ga} - V_N]'' / [V_{Ga}]'' = 0.7$, а $[V_N - V_{Ga}]^{**} / [V_N]^{**} = 0.5$ це означає, що приблизно половина вакансій V_{Ga}'' і V_N^{**} об'єднані в комплекси. При зниженні температури до 770 К відношення концентрацій складає $> 10^5$, а при кімнатних температурах $> 10^{17}$, це означає, що практично всі вакансії можуть бути об'єднані у комплекси.

Таблиця 1

Структурна інформація для можливих комбінацій комплексів за участю вакансій галію та азоту.

Дефект	Зарядовий стан	Довжина зв'язку r (Å)	Енергія зв'язку E_b (eV)
$V_{Ga}'' - V_N^{\bullet}$	-2	2.168	2.09
$V_N^{***} - V_{Ga}'$	+2	2.291	1.98
$V_{Ga}' - V_N^{\bullet}$	0	2.056	0.73

Висновки

З використанням методу квазіхімічних реакцій досліджено високотемпературну рівновагу власних точкових дефектів в бездомішковому GaN. Вакансії галію, що знаходяться в зарядовому стані -3 є основним компенсуючим центром у GaN n-типу.

Отримання власно-дефектної провідності p-типу, що контролюється V'_{Ga} за рівноважних умов вирощування або відпалу потребує над великих тисків азоту. Комплекси за участю вакансій галію та азоту можуть внести значний внесок в механізм компенсації провідності.

- [1] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode*. Springer-Verlag, Berlin. (1997).
- [2] Maruska H.P., Tietjen J.J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN // *Appl. Phys. Lett.*, **15**(10), pp. 327-329 (1969).
- [3] M. Pegems, H.C. Montgomery. Electrical properties of n-type vapor-grown gallium nitride // *J. Phys. Chem. Solids.*, **34**, p. 885 (1973).
- [4] I. Akasaki, H. Amano, N. Sawaki, M. Hashimoto, Y. Ohki, Y. Toyoda. Crystal growth and properties of gallium nitride and its blue light emitting diode // *Semicond. Technol.*, **19**, p. 295 (1986).
- [5] R.J. Molnar, T. Lei, T.D. Moustakas. Electron transport mechanism in gallium nitride // *Appl. Phys. Lett.*, **62**, p. 72 (1993).
- [6] C.G. van de Walle, J. Neugebauer. First-principles calculation for defects and impurities: Applications to III - nitrides // *J. Appl. Phys.*, **95**, pp. 3851-3879 (2004).
- [7] S. Nakamura, N. Iwasa, H. Senoh, T. Mukai. Hole compensation mechanism of p-type GaN films // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, pp.1258-1266 (1992).
- [8] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, M. Maier. Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN:Mg layers // *Phys. Rev. B*, **62**, p. 10867 (2000).
- [9] K. Saarinen, J. Nissilä, J. Oila, V. Ranki, M. Hakala, M.J. Puska, P. Hautojärvi, J. Likonen, T. Suski, I. Grzegory, B. Lucznik, S. Porowski. Observation of Ga vacancies and negative ions in undoped and Mg-doped GaN bulk crystals // *Physica B*, **273-274**, p. 33 (1999).
- [10] H. Alves, M. Böhm, A. Hofstaetter, H. Amano, S. Einfeldt, D. Hommel, D.M. Hofmann, B.K. Mayer. Compensation mechanism in MOCVD and MBE grown GaN:Mg // *Physica B*, **308-310**, pp. 38-41 (2001).
- [11] T. Mattila, R.M. Nieminen. Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN // *Phys. Rev. B*, **55**, p. 9571 (1997).
- [12] Z.-Q. Fang, D.C. Look, J. Jasinski, M. Benamara, Z. Liliental-Weber, R.J. Molnar. Evolution of deep centers in GaN grown by hydride vapour phase epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, **78**, pp.332-334 (2001).
- [13] Ф.А. Кререр. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. (1969).
- [14] W.J. Moore, J.A. Freitas, S.K. Lee, S.S. Park, J.Y. Han. Magneto-optical studies of free-stranding hydride-vapor-phase epitaxial GaN // *Phys. Rev. B*, **65**, p. 081201 (2002).
- [15] D.C. Look, G.C. Farlow, P.J. Drevinsky, D.F. Bliss, J.R. Sizelove. On the nitrogen vacancy in GaN // *Appl. Phys. Lett.*, **83**, p. 3525 (2003).
- [16] O. Yang, H. Feick, E.R. Weber. Observation of a hydrogenic donor in the luminescence of electron-irradiated GaN // *Appl. Phys. Lett.*, **82**, p. 3002 (2003).
- [17] P. Boguslawski, E.L. Briggs, J. Bernholc. Native defects in gallium nitride // *Phys. Rev. B*, **51**, p. 17255 (1995).
- [18] D.W. Jenlins, J.D. Dow, M.-H. Tsai. N vacancies in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ // *J. Appl. Phys.*, **72**, p. 4130 (1992).
- [19] C.H. Park, D.J. Chadi. Stability of deep donor and acceptor centers in GaN, AlN and BN. // *Phys. Rev. B*, **55**, p. 12995 (1997).
- [20] L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite. *Ab initio* theory of native defects in alloys: application to charged N vacancies in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ // *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, p. 2577 (2002).
- [21] I. Grzegory, N.E. Christensen, A. Svane. Influence of hydrostatic pressure on cation vacancies in GaN, AlN and GaAs // *Phys. Rev. B*, **66**, p. 075210 (2002).
- [22] J.I. Pankove. Luminescence in GaN // *J. Luminescence*, **7**, p. 114 (1973).
- [23] M.A. Reshchikov, F. Shahedipour, R.Y. Korotkov, M.P. Ulmer, B.W. Wessels. Deep acceptors in undoped GaN // *Physica B*, **273-274**, p. 105 (1999).
- [24] Neugebauer J. and Van de Walle C.G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN // *Appl. Phys. Lett.*, **69**, p. 503 (1996).
- [25] D.M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B.K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano, I. Akasaki. Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers // *Phys. Rev. B*, **52**, p. 16702 (1995).
- [26] E.R. Glaser, T.A. Kennedy, K. Doverspike, L.B. Rowland, D.K. Gaskill, A. Freitas J, M. Asif Khan, D.T. Olson, J.N. Kuznia, D.K. Wickenden. Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition // *Phys. Rev. B*, **51**, p.13326 (1995).

- [27] V. Bougrov, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov in *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Eds. M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shyr, John Wiley&Sons. Inc., New York (2001).
- [28] J. Northrup, S.B. Zhang. Energetics of the As vacancy in GaAs: The stability of the 3+ charge state. // *Phys. Rev. B*, **50**, p. 4962 (1994).
- [29] K. Saarinen, P. Seppälä, J. Oila, P. Hautojärvi, C. Corbel, O. Briot, R.L. Aulombard. Gallium vacancies and the growth stoichiometry of GaN studied by positron annihilation spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.*, **73**, p. 3253 (1998).
- [30] S. Porowski. Bulk and homoepitaxial GaN – growth and characterization // *J. Cryst. Growth*, **189-190**, p. 153 (1998).
- [31] Н.К. Морозова, В.А. Никитенко. Термодинамический анализ собственных дефектов монокристаллов ZnS с отклонением от стехиометрии // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*, **9**, с.1555 (1973).
- [32] A.K. Ray, F.A. Kröger. The defect structure of pure and doped ZnSe // *J. Electrochem. Sol.*, **125**, p. 1348 (1978).
- [33] И.В. Рогозин, А.Н. Георгобиани. Теоретический анализ образования дефектов в кристаллах GaN:Mg // *КСФ*, **2**, с.3-12 (2007).
- [34] S. Limpijumnong, C.G. van de Walle. Diffusivity of native defects in GaN // *Phys. Rev. B*, **69**, p. 035207(11) (2004).

I.V. Rogozin, O.V. Marahovskiy

Theoretical Analysis High Temperature Equilibrium of Native Point Defects in Undoped Gallium Nitride

*1Berdyansk State Pedagogical University, 71118, Berdyansk, ul. Shmidta, 4
2Academy of Management and Technology, 71112, Berdyansk, ul. Uritskogo, 3*

The thermodynamic analyses of structure of native defects in GaN are executed at temperature 1400 K. The data of calculation of equilibrium diagrams of native defects under Schottky condition are well correlated to experimental results. It is shown, that the source of carriers in undoped n-GaN are vacancies of nitrogen - V_N^\bullet , and the basic compensating center of vacancy of gallium - $V_{Ga}^{\bullet\bullet}$. The mechanism of compensation in a material of p-type is caused - V_N^\bullet , and also complexes with participation of vacancies of nitrogen.