

УДК 543.7

*Н.В. Комаровских, Л.В. Фомина, С.А. Безносюк***Компьютерное моделирование нанопленок нитрида галлия на подложке арсенида галлия***N.V. Komarovskikh, L.V. Fomina, S.A. Beznosyuk***Computer Modeling the Gallium Nitride Nanofilms on the Substrate of Gallium Arsenide**

Изложены результаты компьютерного эксперимента по изучению процесса формирования нанопленок GaN путем замещения атомов мышьяка атомами азота в сфалеритной матрице GaAs. Рассчитаны энергетические характеристики нанопленок GaN на подложках GaAs разной ориентации. Показано, что процесс формирования требует затрат энергии в среднем порядка 200 кДж на моль атомов азота. Энергетически предпочтительной является поверхность GaAs (001). Вместе с тем поверхностное натяжение самого нанослоя GaN в гетероструктуре GaAs/GaN(111) меньше, чем в гетероструктуре GaAs/GaN(001). Это объясняется особенностью распределения координационных чисел топологии связей в исследованных гетероструктурах GaAs/GaN.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, нитрид галлия, арсенид галлия, гетероструктура, нанопленки.

Введение

Интерес к широкозонным полупроводниковым соединениям $A^{III}B^V$ обусловлен реальной возможностью создания приборов для задач экстремальной электроники [1, с. 706]. Это связано с высокой химической, термической и радиационной стойкостью этих соединений, высокими значениями пробивных полей, ярко выраженными поляризационными эффектами [2, с. 69; 3, с. 44]. Нитридные гетероструктуры на основе соединений $A^{III}N$ используются в электронных приборах уже сегодня [4, с. 595; 5, с. 7]. С помощью различных способов модификации свойств III-нитридов расширяются возможности полупроводникового приборостроения [6, с. 157]. Актуальным остается исследование технологических условий роста эпитаксиальных пленок этих соединений [7, с. 233; 8, с. 5].

Наиболее востребован среди III-нитридов нитрид галлия (GaN). Структура пленок GaN является функцией свойств используемых для его роста подложек. Создание качественных в кристаллографическом, морфологическом, структурном и электрофизическом отношении подложек для выращивания тонких пленок GaN позволит повысить качественные характеристики приборов опто- и микроэлектроники на его основе [9, с. 59].

Среди материалов, используемых в качестве подложки для выращивания пленок нитрида галлия [10,

The results of computer simulations to study the process of formation of GaN nanofilms by substituting arsenide atoms with nitrogen atoms in the sphalerite matrix of gallium arsenide are shown. The energy characteristics of nanofilms gallium nitride on GaAs substrates with different orientations are calculated. It is shown that the formation requires energy on average, about 200 kJ per mole of nitrogen atoms. Energetically it is preferred to use surface GaAs (001). However, the surface tension of the GaN nanolayer in the heterostructure GaAs/GaN (111) is smaller than in the heterostructure GaAs/GaN (001). This feature is explained by the distribution of coordination numbers link topology in the studied hetero-structures GaAs/GaN.

Key words: computer modeling, gallium nitride, gallium arsenide, heterostructure, nanofilm.

с. 385], особое внимание привлекает арсенид галлия (GaAs). Несмотря на большое рассогласование кристаллических решеток нитрида галлия и арсенида галлия (~ 12, 4% для кубической структуры GaN), преимущество последнего заключается в доступности по сравнению с другими материалами и использовании новых технологических решений для формирования пленки нитрида галлия на поверхности монокристалла GaAs [11, с. 62]. Пленки GaN, выращенные на поверхности GaAs, в дальнейшем можно применять в качестве квазиподложек или буферных слоев для последующего гомоэпитаксиального роста пленок GaN. Другим преимуществом подложек GaAs является применение разных кристаллографических поверхностей для роста пленок нитрида галлия, что позволяет задавать уже на первоначальном этапе эпитаксиального роста ориентацию поверхности кристаллической структуры нанопленки GaN.

Нитридизация поверхности GaAs происходит в процессе обработки подложки активными радикалами азота, полученными в мощном высокочастотном плазменном разряде [9, с. 59]. Особенность этого метода заключается в том, что активные радикалы азота не нарушают структуру кристаллической решетки и в то же время, имея высокую подвижность в поверхностном слое подложки GaAs, осуществляют замещение атомов, аналогичное росту монослоев из жидкой

фазы. Механизм встраивания радикалов азота в кристаллическую решетку GaAs может идти двумя путями. Обладая небольшим радиусом ($r = 0,070$ нм), радикал азота, попадая на поверхность GaAs, либо замещает атомы As в приповерхностном слое, либо встраивается в междоузлия кристаллической решетки арсенида галлия. В первом случае происходит уменьшение постоянной кристаллической решетки, во втором отмечается ее практическая неизменность. При исследовании химического состава гетероструктур GaAs/GaN по толщине сделан вывод о формировании на поверхности GaAs нитридного нанослоя, состоящего исключительно из GaN, или слоя с доминированием Ga – N химических связей [12, с. 41]. Причем между пленкой GaN и подложкой формируется слой GaAs_xN_y , обедненный мышьяком [9, с. 61].

В связи с отмеченным выше актуальным представляется теоретическое исследование с помощью методов компьютерного моделирования энергетической стабильности и эффектов релаксации гетеро-

структур GaAs/GaN, сформированных на кристаллографических поверхностях монокристалла арсенида галлия (001) и (111).

Теоретические основы компьютерного эксперимента

Если рассматривать структурные типы пленок GaN, то благодаря тетраэдрической координации в пленках нитрида галлия с кубической и гексагональной структурой ближний порядок фактически совпадает и заметная разница обнаруживается только для трех ближайших соседей вдоль направления наиболее плотной упаковки: для кубической структуры [111] и для гексагональной [0001] (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что при использовании поверхности GaAs (001) для эпитаксиального роста нанопленки нитрида галлия вероятно формирование кубической структуры GaN ориентацией (001), поверхности GaAs (111) — структуры GaN ориентацией (111), а также вероятно образование нанопленки нитрида галлия с гексагональной структурой GaN ориентацией (0001).

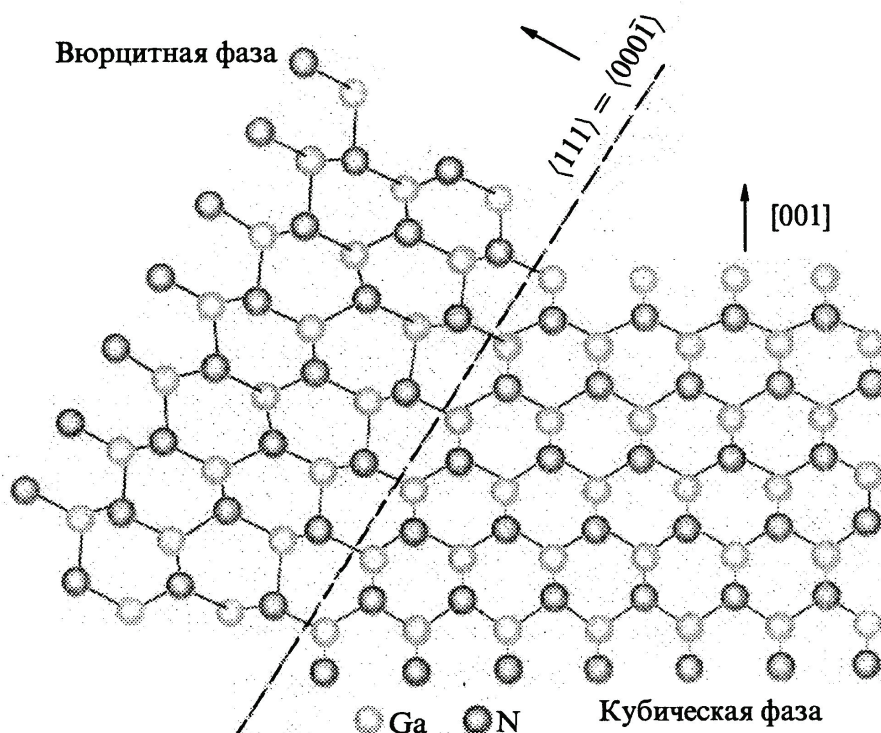


Рис. 1. Схема перехода кубической структуры GaN в гексагональную структуру [10, с. 403].

В данной работе для моделирования гетероструктур GaAs/GaN выбран предельный случай формирования нанопленки GaN на подложке арсенида галлия без учета образования промежуточного слоя GaAs_xN_y . Изначально в качестве моделей подложки GaAs приняты две кристаллические структуры арсенида галлия: 1) структура, содержащая 9600 атомов, имеющая в направлении [001] толщину $\sim 4,5$ нм (площадь по-

верхности формирования нитридной пленки ~ 48 нм²); структура, содержащая 9096 атомов, имеющая в направлении [111] толщину $\sim 3,8$ нм (площадь поверхности формирования нитридной пленки ~ 27 нм²).

Затем смоделировано замещение атомов As на атомы N в соотношении 1:1 в анионной подрешетке GaAs обеих структур на максимальную глубину в 4 анионных слоя. Замену атомов мышьяка атомами азота

моделировали послойно (см. табл. 1): в первой модели гетероструктуры GaAs/GaN замещается верхний анионный слой атомов мышьяка на атомы азота полностью; во второй модели дополнительно к первому слою замещается второй анионный слой полностью; в третьей и четвертой моделях замещены 3 и 4 слоя вглубь подложки GaAs соответственно.

Кристаллохимические модели двух гетероструктур с замещением в двух анионных слоях изображены на рисунках 2 и 3. В таблице 1 показано изменение геометрических параметров гетероструктуры для различных составов. Толщина слоя GaN на подложках GaAs разной ориентации различна из-за отличия в межплоскостных расстояниях.

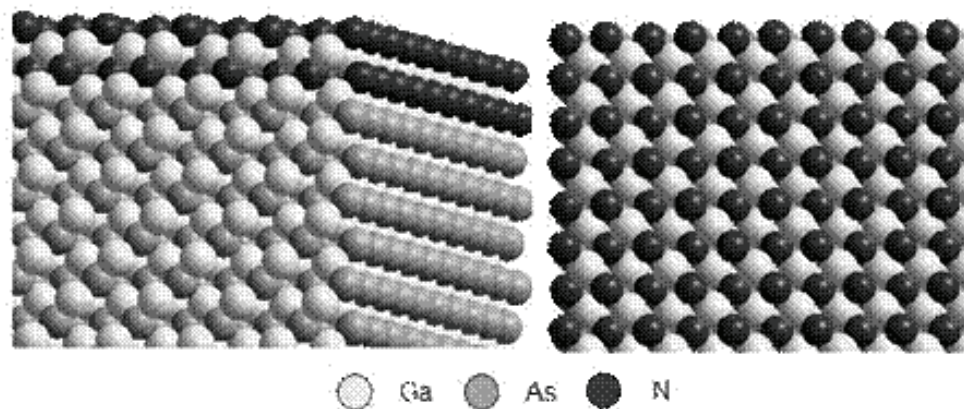


Рис. 2. Фрагмент модели гетероструктуры GaAs/GaN (001) — 2 с двумя замещенными анионными слоями, выполненная в программном пакете «Компьютерная нанотехнология» [13] (слева вид сбоку; справа вид сверху)

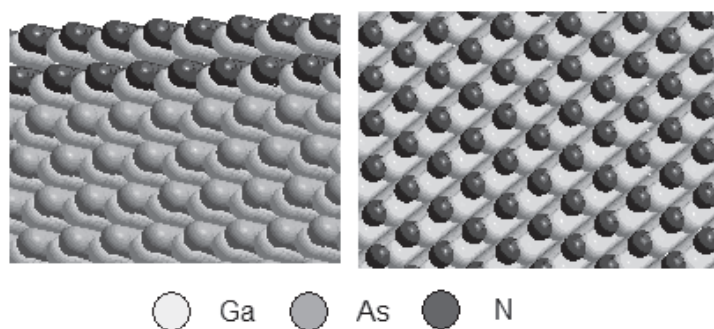


Рис. 3. Фрагмент модели гетероструктуры GaAs/GaN (111) — 2 с двумя замещенными анионными слоями, выполненная в программном пакете «Компьютерная нанотехнология» [13] (слева вид сбоку; справа вид сверху)

Таблица 1

Элементный состав гетероструктур GaAs/GaN

Структура	Нуклеарность структуры (M)	Число атомов Ga (M_{Ga})	Число атомов As (M_{As})	Число атомов N (M_N)	Толщина слоя GaN, нм
GaAs (001)	9600	4800	4800	0	0
GaAs/GaN (001) — 1	9600	4800	4500	300	0,23
GaAs/GaN (001) — 2	9600	4800	4200	600	0,45
GaAs/GaN (001) — 3	9600	4800	3900	900	0,68
GaAs/GaN (001) — 4	9600	4800	3600	1200	0,90
GaAs (111)	9096	4548	4548	0	0
GaAs/GaN (111) — 1	9096	4548	4428	120	0,20
GaAs/GaN (111) — 2	9096	4548	4276	272	0,39
GaAs/GaN (111) — 3	9096	4548	4092	456	0,59
GaAs/GaN (111) — 4	9096	4548	3877	671	0,78

Моделирование выполняли с использованием комплекса программ для ЭВМ «Компьютерная нанотехнология» [13], представляющего многоуровневое описание физико-химических свойств наносистем. Метастабильные морфологические, структурные и энергетические параметры наногетероструктур GaAs/GaN моделировали при абсолютном нуле температур. В адиабатическом приближении методом наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии ядер находили устойчивые положения атомов в гетероструктурах. Энергию систем ядер представляли в рамках парного приближения. Для гетероструктуры системы M атомов энергия имеет вид

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M S_{ij} \varepsilon_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

где M — общее число атомов наносистемы; S_{ij} — матрица смежности атомов, содержащая информацию о связевом графе атомной структуры; ε_{ij} — энергия парного взаимодействия i -атома с j -атомом, зависящая от расстояния между атомами — r_{ij} [14, с. 20]. Матрицу графа смежности связевого графа гетероструктур GaAs/GaN представляли топологией ковалентных связей атомов изучаемых структур на их первой координационной сфере. Для расчета параметров потенциалов взаимодействий пар атомов в моделируемых наноразмерных структурах использовали метод нелокального орбитально-оболочечного функционала плотности (ООФП) [15, с. 72], с помощью которого найдены энергии U_0 и длины химических связей R_0 : для пары атомов Ga-N $U_0 = -1,249$ эВ ($-120,30$ кДж/моль), $R_0 = 0,201$ нм [16, с. 92]; для пары атомов Ga-As $U_0 = -2,217$ эВ ($-196,7$ кДж/моль), $R_0 = 0,260$ нм [15, с. 135].

Анализ результатов компьютерного моделирования гетероструктур GaAs/GaN

В таблице 2 рассчитаны энергетические параметры гетероструктур GaAs/GaN. Во втором столбце представлена полная энергия гетероструктур. В тре-

тьем и четвертом столбцах — изменения энергии в гетероструктуре в целом и в слоях GaN соответственно.

Из третьего столбца таблицы 2 следует, что с увеличением числа атомов азота и соответственно толщины слоя GaN в гетероструктуре GaAs/GaN понижается ее энергетическая стабильность. На рисунке 4 показано изменение полной энергии гетероструктур GaAs/GaN (001) и GaAs/GaN (111) в расчете на моль атомов азота. Видно, что более выгодным является замещение поверхности (001), чем поверхности (111).

Из четвертого столбца таблицы 2 видно, что с увеличением числа атомов азота в гетероструктуре GaAs/GaN повышается энергетическая стабильность слоя GaN. При этом происходит энергетическая стабилизация нанослоя GaN на подложке GaAs по сравнению с его энергетическими характеристиками в свободной нанопленке толщиной в две элементарные ячейки (~ 1 кДж/моль для структуры GaAs/GaN (001)) [17, с. 155].

На рисунке 5 показано изменение энергии релаксированного слоя GaN гетероструктур GaAs/GaN (001) и GaAs/GaN (111) в расчете на моль атомов азота. Согласно этой энергетической характеристике энергетическая стабильность слоя GaN выше в случае замещения поверхности (111), чем поверхности (001). При этом разница в энергиях при использовании разных кристаллографических плоскостей подложки GaAs составляет от ~ 100 кДж/моль при формировании монослоя GaN до ~ 13 кДж/моль — нанопленки GaN. Такая разница в энергиях объясняется особенностями распределений координационных чисел топологии связей в исследованных гетероструктурах GaAs/GaN. Если сравнить энергии послойно гетероструктур GaAs/GaN (001) и GaAs/GaN (111), то в случае GaAs/GaN (111) на его поверхности атомы имели координационные числа $KЧ < 4$, это меньше, чем в слоях GaAs/GaN (001). Согласно нашему расчету понижение плотности поверхностной энергии (поверхностного натяжения) в слое GaN оказалось существенно больше в случае гетероструктуры GaAs/GaN (111), чем в случае GaAs/GaN (001).

Таблица 2

Рассчитанные энергетические параметры гетероструктур GaAs/GaN

Структура	E (GaAs/GaN), эВ	ΔE , эВ	E (GaN), эВ
GaAs (001)	-39532,19	0,00	0,00
GaAs/GaN (001) — 1	-38975,93	556,26	-718,40
GaAs/GaN (001) — 2	-37862,45	1669,74	-2156,45
GaAs/GaN (001) — 3	-36749,94	2782,25	-3593,26
GaAs/GaN (001) — 4	-35636,46	3895,73	-5031,32
GaAs (111)	-37514,90	0,00	0,00
GaAs/GaN (111) — 1	-37195,65	319,25	-412,29
GaAs/GaN (111) — 2	-36671,33	843,57	-1089,46
GaAs/GaN (111) — 3	-36027,03	1487,87	-1921,56
GaAs/GaN (111) — 4	-35264,72	2250,18	-2906,10

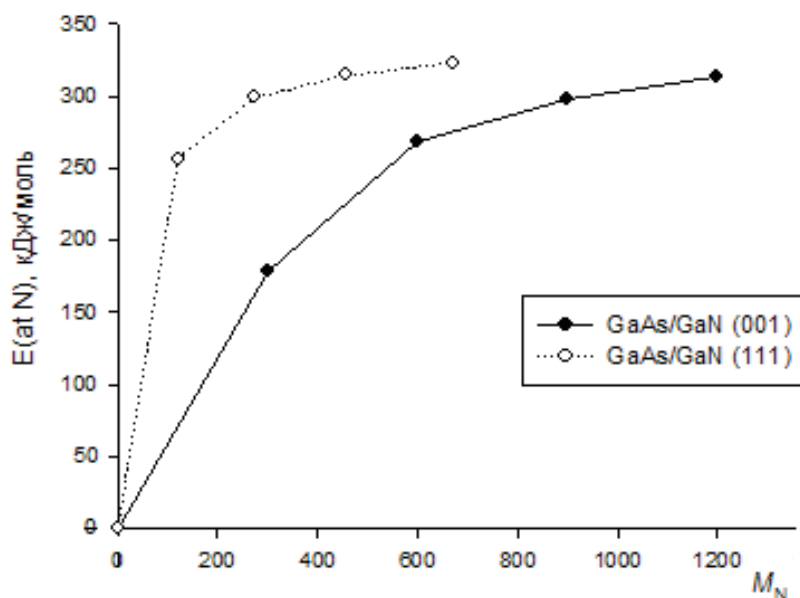


Рис. 4. Изменение полной энергии гетероструктур GaAs/GaN (001) и GaAs/GaN (111) в расчете на моль атомов азота

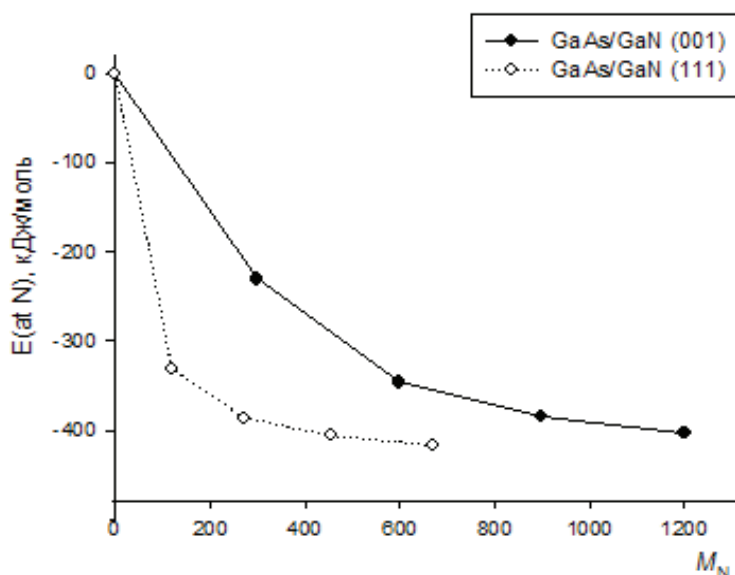


Рис. 5. Изменение энергии релаксированного слоя GaN гетероструктур GaAs/GaN (001) и GaAs/GaN (111) в расчете на моль атомов азота

Заключение

Формирование нанопленок GaN путем замещения атомов мышьяка атомами азота в сфалеритной матрице арсенида галлия требует затрат энергии в среднем порядка 200 кДж на моль атомов азота. При этом предпочтительнее поверхность GaAs (001), чем GaAs (111). Вместе с тем поверхностное натяжение самого слоя GaN в гетероструктуре GaAs/GaN (111) меньше, чем в гетероструктуре GaAs/GaN (001). Это объясняется особенностью распределения координационных чисел в исследованных гетероструктурах GaAs/GaN.

Выполненные расчеты и результаты модельного эксперимента указывают на то, что значительную роль

должно играть формирование переходного слоя переменного состава GaAs_xN_y . Наличие такого слоя дополнительно стабилизирует гетероструктуру с ростом температуры за счет энтропийного вклада перестановок атомов азота и мышьяка. Более того, с повышением температуры отмечено формирование и вюрцитной структуры нитрида галлия на поверхности GaAs [9, с. 59]. Это, возможно, связано с тем, что устойчивость гексагонального GaN более существенно зависит от энтропийного вклада промежуточного слоя GaAs_xN_y гетероструктуры GaAs/GaN, чем в случае кубической модификации.

Библиографический список

1. Беляев А. Е., Болтовец Н. С., Иванов В. Н. и др. О механизме токопереноса, обусловленном дислокациями в нитридгаллиевых диодах Шоттки // ФТП. — 2008. — Т. 42, вып. 6.
2. Алексеев А. Н., Петров С. И., Неволин В. К. и др. Наногетероструктуры с повышенной подвижностью электронов, полученные методом МЛЭ // Известия вузов. Электроника. — 2011. — №5(91).
3. Царик К. А., Неволин В. К. Формирование и исследование наногетероструктур AlGaIn/GaN с применением атомно-силовой спектроскопии // Известия вузов. Электроника. — 2009. — №6(80).
4. Разжувалов А. Н., Гриняев С. Н. Гистерезис туннельного тока в двухбарьерных структурах *w*-GaIn/AlGaIn (0001) // ФТП. — 2008. — Т. 42, вып. 5.
5. Найда Г. А., Смирнов В. В. Технологические закономерности выращивания структур AlN и GaN на сапфире при использовании неорганических донорно-акцепторных комплексов // Известия вузов. Электроника. — 2005. — №3.
6. Мездрогина М. М., Криволапчук В. В., Кожанова Ю. В. Пространственное распределение дефектов и кинетика неравновесных носителей заряда в вюрцитных кристаллах GaN, легированных Sm, Eu, Er, Tm и дополнительно введенной примесью Zn // ФТП. — 2008. — Т. 42, вып. 2.
7. Лундин В. В., Николаев А. Е., Сахаров А. В. Влияние водорода на анизотропию скорости роста *p*-GaIn при газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на стеклах мезополосков // ФТП. — 2008. — Т. 42, вып. 2.
8. Смирнов В. В. Влияние разориентации R-плоскости сапфира на процесс гетероэпитаксиального осаждения нитридов алюминия и галлия // Известия вузов. Электроника. — 2005. — №1.
9. Сукач Г. А., Кидалов В. В. и др. Структура и состав пленок нитрида галлия, полученных путем обработки монокристаллов арсенида галлия в атомарном азоте // ЖТФ. — 2003. — Т. 73, №4.
10. Бахтизин Р. З., Щуе Ч.-Ж., Щуе Ч.-К. и др. Сканирующая туннельная микроскопия гетероэпитаксиального роста пленок III-нитридов // УФН. — 2004. — Т. 174, №4.
11. Кидалов В. В., Сукач Г. А. и др. Зависимость напряжения в пленках GaIn от морфологии пористых подложек GaAs // Складні фізичні системи і процеси. — 2004. — №1–2.
12. Микушин В. М. Химическое действие пучка инертного аргона на нитридный нанослой, сформированный ионной имплантацией поверхности GaAs // Письма в ЖТФ. — 2010. — Т. 36, вып. 24.
13. Безносюк С. А., Жуковский М. С., Важенин С. В. и др. Компьютерная нанотехнология (КомпНаноТех). Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2009613043.
14. Жуковский М. С., Безносюк С. А., Потекаев А. И., Старостенков М. Д. Теоретические основы компьютерного нанотехнологического биомиметических наносистем. — Томск, 2011.
15. Безносюк С. А., Потекаев А. И., Жуковский М. С. и др. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. — Томск, 2005.
16. Комаровских Н. В., Безносюк С. А., Фомина Л. В. Компьютерное моделирование устойчивости интерфейсов на основе нанопленок нитрида галлия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2009. — Т. 6, №3.
17. Комаровских Н. В., Фомина Л. В., Безносюк С. А. Исследование стабильности нанопленок нитрида галлия в гексагональной и кубической структурах методами компьютерного моделирования // Известия Алтайского государственного университета. — 2010. — №3/1.