

*Н. В. Комаровских, Л. В. Фомина, С. А. Безносюк***Физико-химические характеристики нанопленок нитрида галлия в гексагональной и кубической структурах***N. V. Komarovskikh, L. V. Fomina, S. A. Beznosyuk***Physicochemical Characteristics of Hexagonal and Cubic Gallium Nitride Nanofilms**

В работе в рамках квантово-химического и термодинамического подходов представлены результаты расчета физико-химических характеристик нанопленок нитрида галлия (GaN) в гексагональной и кубической структурах: энергии межатомного взаимодействия Ga-N, внутренней и поверхностной энергии нанопленок GaN. Показано, что нанопленки GaN в кубической структуре энергетически стабильнее, чем в гексагональной, потому что их поверхностная энергия существенно ниже. Это обусловлено меньшим количеством низкокоординированных атомов на поверхности нанопленки в кубической структуре в сравнении с гексагональной нанопленкой GaN.

Ключевые слова: нитрид галлия (GaN), нанопленки, кристаллическая структура, межатомный потенциал, внутренняя энергия, поверхностная энергия.

DOI 10.14258/izvasu(2013)3.2-38

Введение

Многочисленные исследования полупроводниковых соединений III-нитридов (AlN, GaN, InN) обусловлены особенностями их физико-химических свойств. Среди группы соединений III-нитридов наиболее востребован нитрид галлия (GaN), который применяется для создания приборов оптоэлектроники.

Нитрид галлия в зависимости от используемой для его роста подложки может кристаллизоваться в следующих структурах: типа вюрцита (гексагональная структура) h-GaN, типа сфалерита (кубическая структура) c-GaN, типа поваренной соли. Термодинамически стабильной при нормальных условиях является гексагональная структура вюрцита; при повышенных давлениях (37–65 ГПа) — структура поваренной соли. Кубическая структура сфалерита GaN является метастабильной модификацией во всем изученном диапазоне давлений [1]. Авторами работы [2] отмечается, что кубическая структура GaN имеет преимущества перед гексагональной структурой, а именно: улучшенные электрофизические свойства (меньшая эффективная масса и большая подвижность

In the research some physicochemical characteristics (interatomic potentials, internal and surface energies) for hexagonal and cubic gallium nitride (GaN) nanofilms are obtained by using the quantum-chemical and the thermodynamic approach. It is shown that GaN nanofilm in the cubic structure is energetically more stable than in the hexagonal one because its surface energy is significantly lower. This is due to the smaller amount of low coordinated atoms on the surface of the cubic structure of the nanofilm in comparison with the hexagonal GaN nanofilm.

Key words: gallium nitride (GaN), nanofilms, crystal structure, interatomic potential, internal energy, surface energy.

носителей заряда) и технологические преимущества при создании зеркал лазеров.

Также интересны по своим свойствам наноразмерные структуры GaN: нанопленки, нанонити, нанопроволоки [3; 4]. Особенностью таких структур является наличие размерных эффектов, представляющих собой зависимость физико-химических характеристик от размеров и формы объекта.

В работе [5] проведено теоретическое исследование стабильности свободных нанопленок GaN в гексагональной и кубической (сфалеритной) структурах толщиной в две элементарные ячейки, сделан расчет количества атомов в структуре с координационными числами (КЧ) от 1 до 4 и оценена общая энергия наноструктур, зависящая от нуклеарности собственно нанопленки. В результате исследования выявлено, что формирование нанопленок GaN в кубической структуре энергетически наиболее предпочтительно, чем формирование нанопленок GaN в гексагональной структуре. Такой результат объяснен особенностями распределений координационных чисел топологии связей в исследуемых нанопленках.

В настоящей работе проведен анализ физико-химических характеристик свободных нанопленок GaN в гексагональной и кубической структурах различной толщины, рассчитанных с помощью комплексного квантово-химического и термодинамического подходов.

Объекты исследования

Кристаллохимические модели свободных нанопленок GaN в гексагональной и кубической структурах были построены с учетом параметров элементарных ячеек (h-GaN: $a = 0,3186$ нм, $c = 0,5118$ нм,

c-GaN: $a = 0,452$ нм [1]). Модели пленок содержат от 400 до 16000 атомов, имеют толщину от 2 до 5 элементарных ячеек. Направления построения моделей пленок перпендикулярны кристаллографическим плоскостям: для h-GaN (0001), для c-GaN (001). В таблице 1 приведены геометрические размеры нанопленок GaN, которые определены при помощи известных математических формул расчета площадей фигур с учетом строения элементарных ячеек соединений в приближении жесткой фиксации атомов в модели.

Таблица 1

Характеристики геометрических моделей нанопленок GaN

Число элементарных ячеек по толщине		2	3	4	5
Нуклеарность нанопленки GaN		400–16800	600–1500	800–16000	1000–16000
Толщина нанопленки L , нм	h-GaN	1,04	1,55	2,07	2,59
	c-GaN	0,90	1,36	1,81	2,26
Площадь нанопленок S , нм ²	h-GaN	10,99–227,58	14,28–186,33	17,58–147,28	20,8136,27
	c-GaN	18,38–482,16	22,47–316,67	26,56–277,85	30,65–245,17

Свободная нанопленка GaN представляет собой объект, у которого в отличие от идеального кристалла присутствует поверхность и лежащие на ней атомы. В работе [5] приведены выведенные эмпирическим путем уравнения для расчета числа атомов с разным КЧ нанопленок GaN в гексагональной и кубической (сфалеритной) структурах толщиной в две элементарные ячейки. В настоящей работе эти уравнения экстраполированы для расчета числа атомов с КЧ от 1 до 4 в структурах толщиной от двух элементарных ячеек (уравнения 1–7). Для вывода уравнений 1–7 применялся графический модуль программы для ЭВМ «Компьютерная нанотехнология» [6], в котором отображается изучаемая кристаллическая структура. Путем визуального анализа кристаллических структур определены закономерности изменений числа атомов с КЧ = 1–4 при увеличении площади поверхности и толщины изучаемых структур. Эти уравнения имеют следующий вид:

для h-GaN (по оси c)

$$M^{(1)}(h) = 4xy, \quad (1)$$

$$M^{(2)}(h) = 6 + 4(z-2), \quad (2)$$

$$M^{(3)}(h) = 6(x+2y-2) + 4(x+2y-2)(z-2), \quad (3)$$

$$M^{(4)}(h) = 6[(x-1)(2y-1)] + 4[(x-1)(2y-1)(z-2)]; \quad (4)$$

для c-GaN (по направлению [001])

$$M^{(1)}(c) = 2(x+y+z-1), \quad (5)$$

$$M^{(2)}(c) = 4[(z-2)(x+y-1) + xy + x + y] - 5, \quad (6)$$

$$M^{(4)}(c) = 2[(z-2)(4xy - 2x - 2y + 1) + 3(2xy - x - y)] + 3, \quad (7)$$

где $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, $M^{(3)}$, $M^{(4)}$ — число атомов, имеющих КЧ=1, 2, 3, 4 соответственно; x , y , z — количество элементарных ячеек в построенной модели нанопленки по длине, ширине и толщине соответственно. В кубической структуре отсутствуют атомы с КЧ=3. Это обусловлено особенностью строения кристаллической решетки GaN в кубической структуре сфалерита.

На рисунках 1, 2 показано изменение процентного содержания атомов с КЧ=1–4 в нанопленках h-GaN и c-GaN от толщины нанопленки z при $x=y=\text{const}$ ($x=y=20$). Из анализа рисунка 1 видно, что с увеличением толщины нанопленки h-GaN доля атомов с КЧ=1 снижается, доля атомов с КЧ=2 практически не меняется, а доля атомов с КЧ=3, 4 увеличивается. Для c-GaN (рис. 2) проявляется иная зависимость доли атомов с КЧ=1, 2 от толщины нанопленки в кубической структуре: количество атомов с КЧ=1 сохраняет постоянство, а с КЧ=2 уменьшается. Доля атомов с КЧ=4 увеличивается практически аналогично таковой зависимости для h-GaN. Наблюдаемые изменения долей атомов с КЧ=1–4 обусловлены ростом объемной фазы GaN за счет увеличения толщины нанопленок.

Методика расчета физико-химических параметров нанопленок GaN

Для определения энергетических характеристик нанопленок GaN использована программа для ЭВМ «Компьютерная нанотехнология» [6], в которой реализован многоуровневый подход к описанию физико-химических свойств наносистем.

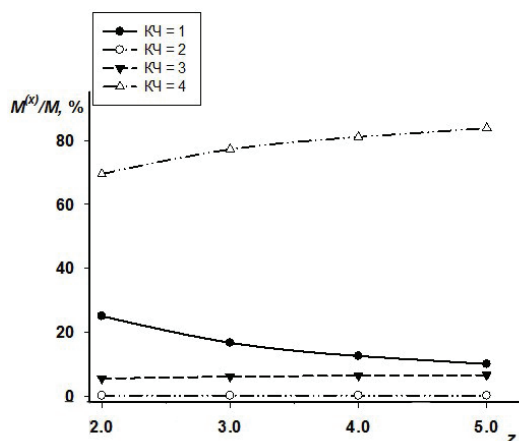


Рис. 1. Изменение количества атомов с разным КЧ от толщины z нанопленки h-GaN (в процентах от общего числа атомов) при $x=y=20$

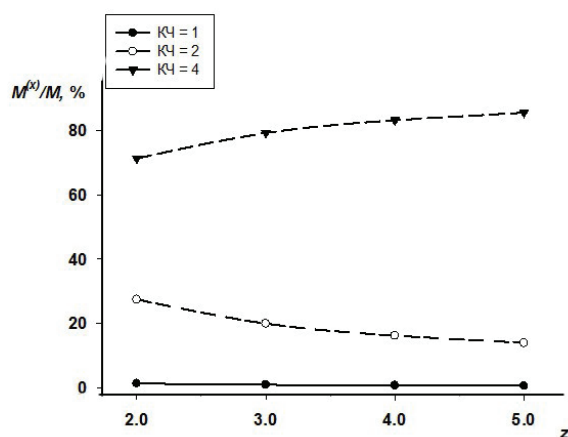


Рис. 2. Изменение количества атомов с разным КЧ от толщины z нанопленки c-GaN (в процентах от общего числа атомов) при $x=y=20$

Первый этап расчета физико-химических параметров нанопленок GaN заключается в определении межатомного потенциала $V_{\text{GaN}}(R)$ пар атомов (Ga, N) с использованием метода орбитально-оболочечного функционала плотности (ООФП) [7]. Потенциал $V_{\text{GaN}}(R)$ вычисляется как сумма функционалов энергий электростатической и неэлектростатической природы (потенциальной и кинетической), определяет поверхность (для пары атомов кривую) потенциальной энергии (ППЭ) в конфигурационном пространстве ядер и является характеристикой силы связи. Знание потенциала $V_{\text{GaN}}(R)$ необходимо для проведения квантово-статических расчетов внутренней энергии наноструктур U , которая определяется на втором этапе в рамках метода наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии [8] в адиабатическом приближении.

На третьем этапе рассчитываются физико-химические характеристики наноструктур с позиций равно-

весной термодинамики. Специфической особенностью свободных нанопленок GaN является наличие поверхности, влияние которой можно оценить величиной поверхностной энергии E^s . Поверхностная энергия кристаллических тел при 0 К равна половине энергии разрыва всех связей, проходящих через 1 см^2 поверхности [9]. То есть на поверхности кристаллического тела находятся координационно ненасыщенные атомы (для гексагональной структуры GaN с КЧ=1, 2, 3, для кубической — с КЧ=1, 2). Каждый координационно ненасыщенный атом имеет от 1 до 3 разорванных связей (КЧ=1 — три разорванные связи, КЧ=2 — две, КЧ=3 — одна). Согласно сказанному выше эмпирическое уравнение для расчета поверхностной энергии будет иметь следующий вид:

для нанопленок GaN в гексагональной структуре

$$E^s = \frac{1}{2} E_{\text{св}} (3M^{(1)}(h) + 2M^{(2)}(h) + M^{(3)}(h)) / s; \quad (8)$$

для нанопленок GaN в кубической структуре

$$E^s = \frac{1}{2} E_{\text{св}} (3M^{(1)}(c) + 2M^{(2)}(c)) / s, \quad (9)$$

где $E_{\text{св}}$ — энергия разрыва связей Ga–N, s — площадь поверхности нанопленки, $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, $M^{(3)}$ — см. уравнения 1–7.

Результаты и обсуждение

1. Расчет межатомного потенциала связи Ga–N.

Межатомный потенциал $V_{\text{GaN}}(R)$ пар атомов (Ga, N) в нанопленках GaN был определен ранее, в работе [10]. Этот потенциал определяет взаимодействие пары атомов и зависит от расстояния между атомами. Проведем косвенный сравнительный анализ рассчитанных параметров с соответствующими табличными значениями [11] для макрокристалла GaN (табл. 2), так как для наноструктурных объектов экспериментальные значения отсутствуют.

Таблица 2
Сравнение рассчитанных параметров связи наноструктурного Ga–N с экспериментальными данными для объемного GaN

Параметр межатомного взаимодействия	Рассчитанное значение [10]	Табличное значение [11]
Энергия связи, кДж/моль	120	523
Равновесное расстояние, нм	0,201	0,168
Частота колебаний, 1/см	472	900

Из данных таблицы 2 видно, что межатомное взаимодействие в наноструктурном GaN слабее в сравнении с макрокристаллом GaN, а длина связи больше на 0,03 нм. При этом связь Ga–N в макрокристалле жестче. Из этого следует, что наноструктурный GaN характеризуется меньшей энергетической устойчиво-

стью в сравнении с макрокристаллами GaN. С другой стороны, получение наноструктурного GaN возможно в более мягких технологических условиях, чем макрокристалла GaN [2; 12].

2. Расчет внутренней энергии нанопленок h-GaN и c-GaN.

На рисунке 3 показана зависимость энергии связи на моль атомов в нанопленке GaN (U_a) от толщины пленки (L) в h-GaN (1) и c-GaN (2) при фиксированной площади нанопленок по x , y .

Из анализа рисунка 3 следует, что свободные нанопленки c-GaN энергетически существенно более устойчивы, чем h-GaN. При этом с увеличением толщины нанопленок их энергия связи на атом понижается на ~ 25 кДж/моль для c-GaN, ~ 17 кДж/моль для h-GaN. Это обусловлено уменьшением влияния поверхностной энергии на энергетическую стабильность нанопленок GaN.

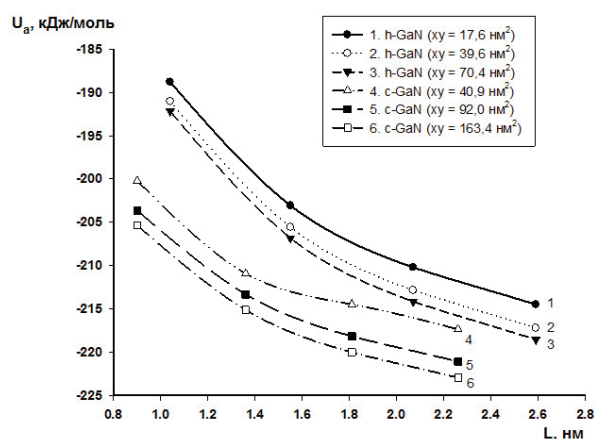


Рис. 3. Зависимость энергии связи на атом от толщины нанопленок c-GaN и h-GaN при фиксированной площади нанопленок по x , y

3. Расчет поверхностной энергии нанопленок h-GaN и c-GaN.

На рисунках 4, 5 показана зависимость поверхностной энергии в нанопленках GaN (E^s) от нуклеарности собственно нанопленки при ее фиксированной толщине ($L=\text{const}$).

Анализируя зависимости на рисунках 4, 5, наблюдаем рост поверхностной энергии с увеличением нуклеарности нанопленок. Это, по-видимому, связано с увеличением общей площади поверхности нанопленок и соответственно ростом числа низкокоординированных атомов. При сравнении численных значений поверхностной энергии для нанопленок видно, что поверхностная энергия, согласно расчету, оказалась выше в случае свободной нанопленки GaN с гексагональной структурой, тем самым определяя ее меньшую энергетическую устойчивость в сравнении с нанопленкой GaN в кубической структуре.

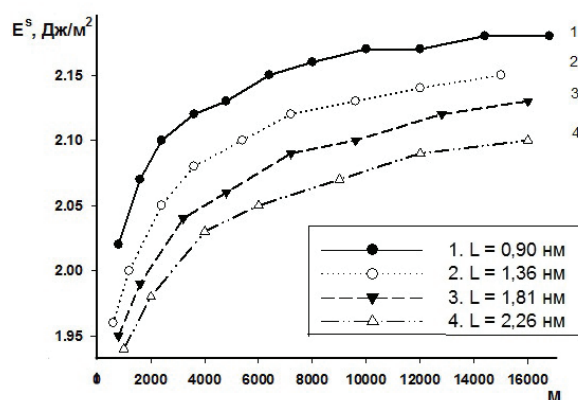


Рис. 4. Зависимость поверхностной энергии в нанопленках c-GaN от нуклеарности нанопленки ($L=\text{const}$)

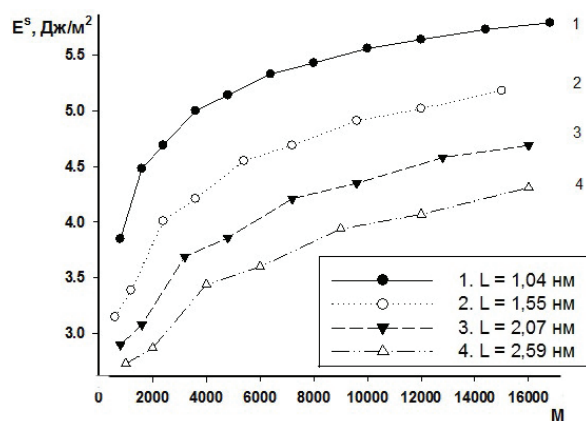


Рис. 5. Зависимость поверхностной энергии в нанопленках h-GaN от нуклеарности нанопленки ($L=\text{const}$)

Заключение

Представленный в работе теоретический подход, основанный на квантово-химических и термодинамических методах, позволил определить физико-химические характеристики наноразмерных свободных пленок GaN в гексагональной и кубической структурах. Наноструктурный GaN, согласно расчету, имеет энергию связи в 4 раза меньше в сравнении с макрокристаллами нитрида галлия при большей длине связи и меньшей частоте ее колебаний. Сравнительный анализ внутренней энергии свободных нанопленок GaN в кубической и гексагональной структурах показал большую энергетическую стабильность нанопленок c-GaN по сравнению с h-GaN. Разность внутренней энергии в пересчете на один атом при фиксированной площади по x , y нанопленок в структурах составляет от ~ 12 кДж/моль для нанопленок толщиной в две элементарные ячейки до ~ 4 кДж/моль — в пять элементарных ячеек. Данные результаты коррелируют с результатами, полученными в работе [5] для пленок GaN

толщиной в две элементарные ячейки. Поверхностная энергия наноструктур оказалась больше в случае свободной нанопленки GaN с гексагональной структурой, так как количество низкокоординированных атомов

для нее выше примерно на 4%, чем для кубической структуры пленки, тем самым определяя меньшую энергетическую устойчивость h-GaN в сравнении с нанопленкой GaN в кубической структуре.

Библиографический список

1. Акчурин Р. Х., Мармалюк А. А. Нитрид галлия — перспективный материал электронной техники. Часть I. Фундаментальные свойства нитрида галлия // *Материаловедение*. — 1999. — № 9.
2. Кидалов В. В., Сукач Г. А. и др. Зависимость напряжения в пленках GaN от морфологии пористых подложек GaAs // *Складні фізичні системи і процеси*. — 2004. — № 1–2.
3. Agrawal B. K., Pathak A., Agrawal S. Ab initio study of [001] GaN nanowires // *Journal Nanopart Research*. — 2008. — № 8.
4. Сибирев Н. В., Tchernycheva M., Цырлин Г. Э. и др. Влияние диффузии с боковой поверхности на скорость роста нитевидных нанокристаллов GaN // *ФТП*. — 2012. — Т. 46, вып. 6.
5. 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.
6. Безносюк С. А., Жуковский М. С., Важенин С. В., Лерх Я. В. Компьютерная нанотехнология (КомпНаноТех)

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009613043 от 10 июня 2009 г.

7. Безносюк С. А., Потекаев А. И., Жуковский М. С. и др. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. — Томск, 2005.
8. Жуковский М. С., Безносюк С. А., Потекаев А. И., Старостенков М. Д. Теоретические основы компьютерного наноинжиниринга биомиметических наносистем. — Томск, 2011.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М., 1979.
10. 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.
11. Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений : справочник. — Л., 1979.
12. Иванцов В. А., Суховеев В. А., Николаев В. И. и др. Исследование физических свойств объемных монокристаллов нитрида галлия // *ФТТ*. — 1997. — Т. 39, № 5.