

УДК 543.7

*Н.В. Комаровских, Л.В. Фомина, С.А. Безносюк***Исследование стабильности нанопленок нитрида галлия в гексагональной и кубической структурах методами компьютерного моделирования***N.V. Komarovskikh, L.V. Fomina, S.A. Beznosyuk***Research of Gallium Nitride Nanofilm's Stability in Hexagonal and Cubic Structures by Methods of Computer Simulation**

Изложены результаты компьютерного эксперимента по исследованию стабильности нанопленок GaN в гексагональной и кубической структурах. Показано, что в нанометровом масштабе нанопленки GaN в кубической структуре наиболее стабильны. Это объяснено их меньшей поверхностной энергией.

Ключевые слова: нитрид галлия, нанопленка, кристаллическая структура, компьютерное моделирование, поверхностная энергия.

The article expounds results of computer experiment on researching of GaN-nanofilm's stability in hexagonal and cubic structures. It is shown that on nanometre scale the cubic structure of gallium nitride nanofilms are more stable. This fact is explained by their small surface energy.

Key words: gallium nitride, nanofilm, crystal structure, computer simulation, surface energy.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид галлия (GaN) обладает целым комплексом необходимых физических свойств для изготовления на его основе светоизлучающих приборов на зеленую, синюю и ближнюю УФ части спектра, фотоприемников на указанный диапазон (оптоэлектроника) и мощных высокочастотных и высокотемпературных транзисторов [1, с. 955]. Из-за высокой температуры плавления нитрид галлия сложно выделить кристаллизацией из расплавов. Объемные кристаллы нитрида галлия были получены при высоких давлениях, но они являются малодоступными и практически не используются [2, с. 385]. Поэтому нитрид галлия выращивают в виде пленок.

Тонкие наноструктурированные пленки – это организованные наносистемы, в которых наноразмер проявляется только в одном измерении, а два других измерения могут обладать макроразмерами. Нанопленки получают различными методами: эпитаксией, химическим парофазным осаждением веществ (CVD), молекулярным напылением, осаждением и выпариванием коллоидных растворов, технологией Ленгмюра-Блоджетт [3, с. 34–35]. Пленки GaN наилучшего качества с минимальным количеством дефектов ($\leq 10^8$ см⁻²), низкой концентрацией электронов ($\sim 10^{16}$ см⁻³) и плоской морфологией поверхности получают методом газотранспортных реакций с химическим осаждением из металлоорганических соединений (MOCVD) [2, с. 385]. Интерес представляет изучение не только механизма роста нанопленок, но и процессов их реконструкции, поскольку рост

последующих слоев в значительной степени зависит от того, как реконструированы предыдущие.

В отличие от традиционных полупроводниковых соединений A^{III}B^V, таких как GaAs, который кристаллизуется в структуре типа цинковой обманки, нитриды металлов третьей группы, главной подгруппы таблицы Д.И. Менделеева кристаллизуются в гексагональной структуре [4, с. 402–514]. Для объемного нитрида галлия термодинамически стабильна при нормальных условиях структура вюрцита. При повышенных давлениях (37–65 ГПа) более устойчивой для нитрида галлия становится структура поваренной соли. Нитрид галлия со структурой сфалерита является метастабильной модификацией во всем изученном диапазоне давлений [1, с. 950]. Что касается числовых значений термодинамических параметров объемных кристаллов нитрида галлия в структурах сфалерита и вюрцита, то следует отметить большой разброс в экспериментальных значениях энтальпии образования нитрида галлия в структуре вюрцита (почти в 100 кДж/моль), а для структуры сфалерита приведены лишь расчетные значения энтальпии образования и энтропии нитрида галлия [1, с. 952]. Пленки нитрида галлия кристаллизуются в структурах двух типов в зависимости от используемой подложки: стабильной гексагональной (решетка типа вюрцита – α -фаза, $a = 0,3186$ нм, $c = 0,5118$ нм) или метастабильной кубической (решетка типа сфалерита – β -фаза, $a = 0,452$ нм) [2, с. 385].

Для рассмотрения синтеза и свойств наноразмерных объектов целесообразны два подхода: микроско-

пический и термодинамический. При первом подходе применяются методы квантовой химии. Методы термодинамического подхода позволяют на языке энергии и энтропии определить свойства нанообъектов [3, с. 10, 154]. Данная работа посвящена исследованию стабильности свободных нанопленок нитрида галлия в гексагональной и кубической структурах методом компьютерной нанотехнологии [5]. В этом методе реализован многоуровневый подход к описанию физико-химических свойств наносистем, сочетающий в себе квантово-химический и термодинамический подходы [6].

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОПЛЕНОК НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Объектом компьютерного моделирования являлись геометрические модели свободных нанопленок GaN в гексагональной (типа вюрцита) и кубической (типа сфалерита) структурах, содержащих от 240 до 15360 атомов. При этом для построения геометрических моделей нанопленок использовались указанные выше параметры элементарных ячеек.

Структура вюрцита имеет гексагональную элементарную ячейку с двумя параметрами решетки – a и c , находящимися в соотношении $c/a = 8/3 = 1,633$. Сама структура состоит из двух гексагональных плотноупакованных подрешеток, которые сдвинуты на $3/8$ друг относительно друга вдоль оси c с тройной симметрией. Обе подрешетки заняты либо атомами азота, либо атомами галлия (каждый из которых, таким образом, окружен четырьмя атомами другого сорта). Структура цинковой обманки состоит из двух одинаковым образом ориентированных кубических гранцентрированных решеток, которые сдвинуты друг относительно друга на одну четверть пространственной диагонали куба. Подобно структуре вюрцита, каждый атом галлия окружен четырьмя атомами азота, образуя

правильный тетраэдр. Благодаря тетраэдрической координации в кристаллах нитрида галлия со структурами вюрцита и сфалерита ближний порядок в них фактически совпадает, и заметная разница обнаруживается только для трех следующих, ближайших по расположению соседей вдоль направления наиболее плотной упаковки: $[111]$ для кубической структуры и $[0001]$ для гексагональной.

Толщина всех построенных нанопленок GaN в гексагональной структуре равна двум элементарным ячейкам (8 атомных слоев), что соответствует 1,04 нм. На рисунке 1 изображен параллельный оси c в гексагональной структуре срез нанопленки GaN. На нем показано последовательное чередование слоев галлия и азота.

На рисунке 2 изображен срез нанопленки GaN, параллельный грани (100) в кубической структуре. Толщина всех построенных нанопленок GaN в кубической структуре равна двум элементарным ячейкам (8 атомных слоев), что составляет 0,90 нм. В данной структуре пленка лежит на грани (100).

После построения геометрических моделей нанопленок GaN проводился поиск их стабильных морфологий и структурных параметров методом наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в конфигурационном пространстве ядер. Поверхностью потенциальной энергии называют функцию $E(q) = E(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$, где N – число атомов в молекуле, q – координаты ядер. ППЭ представляет собой энергию исследуемой системы (молекулы, нанопленки) за вычетом кинетической энергии ядер. В большинстве случаев на ППЭ системы существует несколько минимумов, отвечающих устойчивым ее структурам. Самый глубокий минимум характеризует термодинамически наиболее устойчивую форму. Все

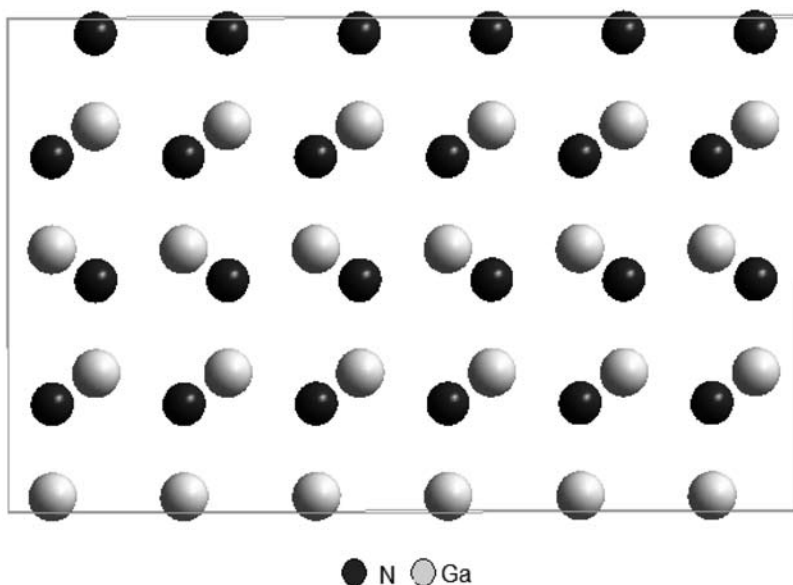


Рис. 1. Изображение среза нанопленки GaN, параллельного оси c в гексагональной структуре

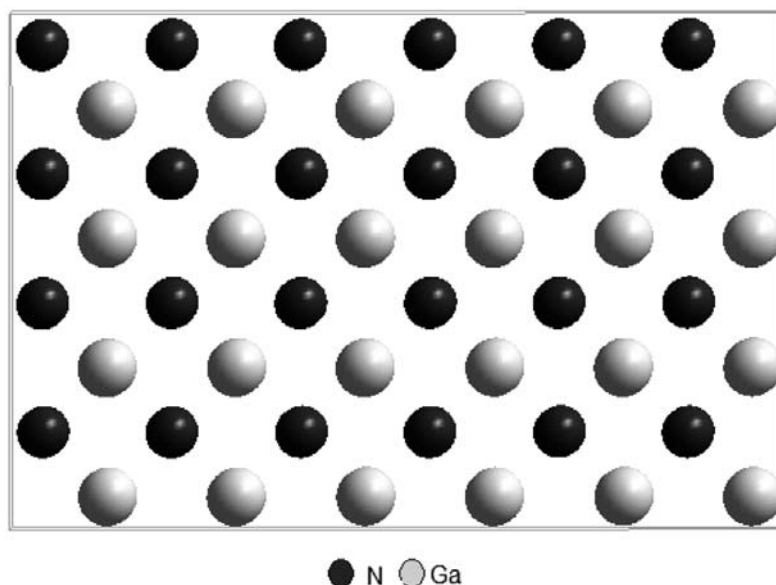


Рис. 2. Изображение среза нанопленки GaN, параллельного плоскости (001) в кубической структуре

остальные точки на ППЭ соответствуют неустойчивым геометрическим конфигурациям системы. В отсутствие внешних сил система самопроизвольно релаксирует из такого состояния к геометрической конфигурации ближайшего минимума ППЭ.

Компьютерное моделирование процесса стабилизации нанопленки проводилось с использованием программного пакета «Компьютерная нанотехнология» [5]. Многомерная функция ППЭ была представлена в парном приближении в виде

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

где M – общее число атомов нанопленки, S_{ij} – элемент матрицы смежности его связевого графа, ε_{ij} – энергии связи i -го атома с j -м атомом, r_{ij} – межатомные расстояния. Матрица смежности определялась топологией ковалентных связей атомов галлия и азота на их первой координационной сфере. Кривые энергии межатомного взаимодействия $\varepsilon_{ij}(r_{ij})$ были рассчитаны методом нелокального функционала плотности [6, с. 72]. В методе наискорейшего спуска функции $\varepsilon_{ij}(r_{ij})$ для ускорения процедуры минимизации аппроксимировались двухэкспонентными кривыми типа потенциалов Морзе. Найденные при такой аппроксимации параметры потенциала Морзе для пары атомов Ga-N составили: энергия связи $U_0 = 1,249$ эВ и длина связи $R_0 = 0,201$ нм [7, с. 92]. Эти параметры хорошо согласуются с данными для кристаллов GaN кубической решетки типа сфалерита: $a^{\text{эксп}} = 0,452$ нм [2, с. 385], $a^{\text{теор}} = 0,462$ нм.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОПЛЕНОК GAN

Так как объектом исследования являются пленки, а не идеальные кристаллы, то соответственно у данного

объекта есть поверхность и лежащие на ней атомы, что существенно влияет на устойчивость системы. В идеальном кристалле каждый атом (либо Ga, либо N) имеет четыре соседних, связанных с ним атома противоположного типа. Иными словами, первое координационное число (КЧ) в объеме равно 4. На поверхности нанопленки атомы имеют от 1 до 3 соседних атомов. На рисунках 3 и 4 даны распределения координационных чисел в первой координационной сфере, полученные из матриц смежности связей пар разноименных атомов Ga-N для гексагональной (вюрцит) и кубической (сфалерит) кристаллических структур пленок. Распределения даны в зависимости от нуклеарности M нанопленки в интервале от 240 до 15360 суммарного числа атомов галлия и азота.

Эмпирическим путем были выведены уравнения для расчета числа атомов с разным КЧ для вюрцитной нанопленки толщиной в две элементарные ячейки. Эти уравнения имеют следующий вид:

$$N^{(1)} = 4xy, \quad (2)$$

$$N^{(2)} = 6, \quad (3)$$

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

$$N^{(4)} = 6[(x - 1)(y - 1)], \quad (5)$$

где $N^{(1)}$, $N^{(2)}$, $N^{(3)}$, $N^{(4)}$ – число атомов, имеющих КЧ = 1, 2, 3, 4 соответственно; x , y – количество элементарных ячеек в построенной модели нанослоя по длине и ширине соответственно. На рисунке 3 показано изменение количества атомов с разным КЧ (в процентах от общего числа атомов) в нанопленках GaN в гексагональной структуре. Видно, что на поверхности нанопленки GaN в гексагональной структуре содержится большое число низкокоординированных атомов (~25%) с КЧ = 1.

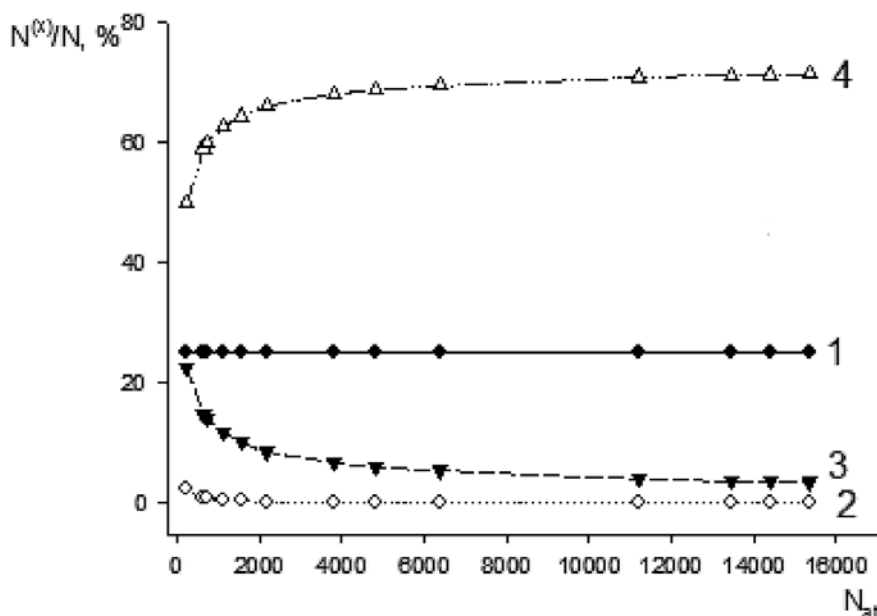


Рис. 3. Изменение количества атомов с разным КЧ (в процентах от общего числа атомов) в нанопленках GaN в гексагональной структуре, содержащих от 240 до 15360 атомов (1 – КЧ = 1, 2 – КЧ = 2, 3 – КЧ = 3, 4 – КЧ = 4)

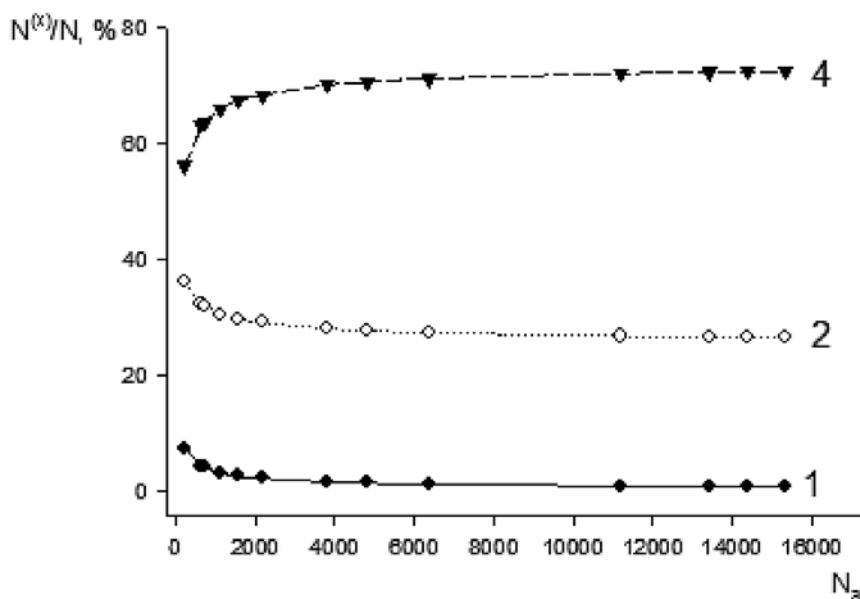


Рис. 4. Изменение количества атомов с разным КЧ (в процентах от общего числа атомов) в нанопленках GaN в кубической структуре, содержащих от 240 до 15360 атомов (1 – КЧ = 1, 2 – КЧ = 2, 4 – КЧ = 4)

Для заданной геометрической модели сфалеритной нанопленки толщиной в две элементарные ячейки эмпирическим путем были выведены уравнения для расчета числа атомов с разным КЧ. Они имеют следующий вид:

$$N^{(1)} = 2(x + y + 1), \quad (6)$$

$$N^{(2)} = [4(xy + x + y)] - 5, \quad (7)$$

$$N^{(4)} = [6(2xy - x - y)] + 3, \quad (8)$$

где $N^{(1)}$, $N^{(2)}$, $N^{(4)}$ – число атомов, имеющих КЧ = 1, 2, 4 соответственно; x , y – количество элементарных ячеек в построенной модели нанослоя по длине и ширине.

В кубической структуре отсутствуют атомы с КЧ = 3. На рисунке 4 показано изменение количества атомов с разным КЧ (в процентах от общего числа атомов) в нанопленках GaN в кубической структуре. Доля атомов с КЧ = 1 невелика. Однако доля атомов с КЧ = 2 существенно больше, чем для гексагональной структуры вюрцита.

На рисунке 5 показана зависимость энергии связи на атом от числа атомов в гексагональной (1) и кубической (2) структурах нанопленки GaN. Из этого рисунка следует, что свободные нанопленки GaN в кубической структуре сфалерита энергетически существенно более устойчивы, чем в гексагональной

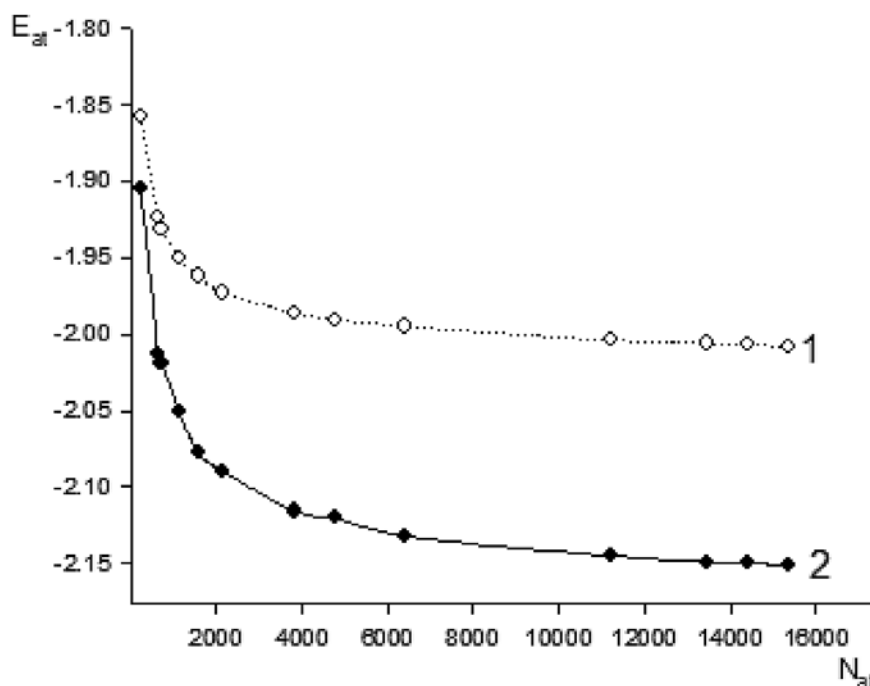


Рис. 5. Зависимость энергии связи на атом от числа атомов в нанопленке GaN в гексагональной (1) и кубической (2) структурах

структуре вюрцита. Такой результат можно объяснить особенностями распределений координационных чисел топологии связей в исследованных нами нанопленках GaN с кристаллическими структурами вюрцита и сфалерита.

Прежде всего, из анализа кривых на рисунках 3 и 4 следует, что вклад в энергию (1) атомов, находящихся в объеме нанопленок (кривые 4), слабо зависит от кристаллической структуры в силу того, что их доля в сфалерите и вюрците оказалась почти одинаковой во всем интервале изменения размеров нанопленки. Но это же означает, что и общая доля поверхностных атомов с пониженными координационными числами ($KЧ = 1-3$) в обоих типах пленок примерно одинакова. Таким образом, главное отличие нанопленок в том, что в них существенно разнятся долевые распределения поверхностных атомов по координационным числам. Несмотря на то что на поверхностных гранях нанопленки GaN со структурой сфалерита отсутствуют атомы с высоким координационным числом $KЧ = 3$, высокое содержание атомов с $KЧ = 2$ и малое содержание атомов с $KЧ = 1$ приводят к ее энергетической предпочтительности по сравнению со структурой вюрцита. Разность полных энергий составляет от 5 кДж/моль для пленок с $M \sim 1000$ атомов до 15 кДж/моль для $M \sim 15000$ атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты, по-видимому, можно интерпретировать и в рамках термодинамического подхода, а именно в понятиях об эффективной энергии поверхностного натяжения, накопленной в по-

верхностном слое нанопленок. В этом случае следует вводить эффективную площадь поверхностных граней нанопленок, что не является тривиальным, учитывая топологию связей граничных атомов. Тем не менее оценки площади поверхности граней согласно простой геометрической модели параллелепипеда дают близкие значения для сфалеритной и вюрцитной нанопленок GaN. Отсюда следует, что плотность поверхностной энергии (поверхностное натяжение) по нашему расчету оказалась выше в случае «свободной» нанопленки с вюрцитной структурой.

Вместе с тем выполненные расчеты позволяют выдвинуть предположение о том, что взаимодействие с подложками может дополнительно стабилизировать вюрцитную по структуре нанопленку нитрида галлия, что следует из большей реакционной способности поверхности нанопленок GaN в гексагональной структуре, нежели в кубической. Это коррелирует с большим химическим потенциалом вершин и ребер кристаллов в сравнении с их гранями.

Следует заметить, что при ином соотношении долей атомов с $KЧ = 1$ и $KЧ = 2$ для поверхностей вюрцита и сфалерита вопрос о реакционной способности их граней требует более детального рассмотрения. В частности, можно также изучить вопрос о модификации поверхности нанопленок различными атомами, например атомами халькогенов, или веществами молекулярной природы, имеющими невысокое поверхностное натяжение. В этом случае можно дополнительно стабилизировать грани нанопленок нитрида галлия.

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. Бахтизин Р.З., Щуе Ч.-Ж., Щуе Ч.-К. и др. Сканирующая туннельная микроскопия гетероэпитаксиального роста пленок III-нитридов // УФН. – 2004. – Т. 174, №4.
3. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М., 2009.
4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л., 1973. – Т. 1.
5. 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.
6. Безносюк С.А., Потекаев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. – Томск, 2005.
7. 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.