

Н.В. Комаровских¹, С.А. Безносюк¹, Л.В. Фомина²

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ИНТЕРФЕЙСОВ НА ОСНОВЕ НАНОПЛЕНОК НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Методами компьютерного моделирования исследовали процесс роста нанопленки нитрида галлия на подложке карбида кремния и устойчивость наноскопического гетероперехода нитрид галлия - халькогенид. Обнаружено, что при росте нитрида галлия на поверхности подложек SiC разной ориентации образуются химические связи различной силы: ковалентные связи Si-N при образовании Ga-полярных нанопленок нитрида галлия и супрахимические связи Ga-C для N-полярных нанопленок. Показано, что более устойчивый гетеропереход нитрид галлия – халькогенид образуется при сочетании нанослоёв GaN и Se.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, нитрид галлия, карбид кремния, удельная энергия адгезии, гетеропереход, халькогенидная пассивация.

Введение

Развитие современной полупроводниковой электроники и переход к нанoeлектронике связаны с использованием полупроводниковых наноматериалов и нанотехнологий. Развитие нанoeлектроники предусматривает использование в достижениях физики квантоворазмерных систем и включает применение нанотехнологий, которые обладают атомной точностью при получении полупроводниковых наноструктур с необходимым химическим составом и конфигурацией [1].

В последние годы проводится интенсивное исследование свойств нитрида галлия (GaN), который является одним из перспективных материалов полупроводниковой нанoeлектроники. GaN относится к группе широкозонных полупроводников, которые являются основой высокочастотных низкочастотных микроволновых интегральных схем, перспективных опто-, электро-, микромеханических систем, ультрафиолетовых лазеров, полевых эмиттеров и других приборов нового поколения, обладающих повышенной радиационной стойкостью и способных работать в неблагоприятных условиях высоких температур и агрессивных сред [2].

Повышенный интерес к исследованию нитрида галлия обусловлен современными достижениями в области технологии этого материала, а также в создании приборов на его основе. Однако, исследования фундаментальных свойств GaN, свойств поверхности и интерфейсов на его основе значительно отстают от успехов в технологии. В первую очередь это относится к изучению поверхности контактирующих друг с другом пленки нитрида галлия и подложки, используемой для роста пленки, а также гетеропереходов, которые образуются при модификации поверхности нитрида галлия различными реагентами.

В данной работе представлены результаты, полученные при исследовании процессов роста нанопленок нитрида галлия на подложке карбида кремния и модификации поверхности нитрида галлия халькогенидами. Исследование проведено с использованием, разработанного на кафедре физической и коллоидной химии Алтайского государственного университета программного пакета «Компьютерная нанотехнология».

Построение кристаллохимических моделей интерфейсов

Предварительным этапом компьютерного моделирования является построение моделей. Все кристаллохимические модели исследуемых объектов были построены с помощью пакета Hyper Chem 7.0 Professional. При этом для построения геометрических моделей нанопленок использовались известные из литературы параметры ячеек соединений [3] и кристаллографические координаты атомов в этих ячейках. Были построены нанопленки GaN с различным количеством атомов полупроводника (N), соответствующие кристаллической структуре вюрцита. Толщина построенных нанопленок одинакова и равна двум элементарным ячейкам, т.е. 1,04 нм. Их площадь возрастает по мере увеличения числа атомов в пленке и изменяется от 7,74 нм² до 352,0 нм².

После определения минимальной площади нанопленки GaN, соответствующей ее энергетической насыщенности, равной 200 нм² были построены интерфейсы (политип 6H-SiC(0001) – GaN(0001), политип 6H-SiC(000 $\bar{1}$) – GaN(000 $\bar{1}$)) и GaN – S, GaN – Se.

Основные этапы проведения моделирования

Для того чтобы перейти к процессу моделирования необходимо рассчитать межатомные потенциалы пар атомов, которые входят в объекты моделирования. Данный расчет проводился по методу орбитально-оболочечного функционала плотности [4]. В таблице 1 представлены межатомные потенциалы α -связей, используемых для моделирования.

Таблица 1 – Равновесные параметры связей

Связь \ Параметры	- U ₀ , эВ	R ₀ , нм	ω_0 , 1/см
Ga-N	1,25	0,20	472,01
Si-C	2,45	0,18	964,35
S-S	1,00	0,38	28,54
Se-Se	1,52	0,29	261,69

Примечания:
U₀ – энергия связи;
R₀ – равновесное расстояние;
 ω_0 – циклическая частота

Далее проводился расчет удельной энергии адгезии, являющейся параметром устойчивости в интерфейсе и характеризующей силу связи между нанопленкой и слоем либо подложки, либо халькогенида.

Исследование устойчивости интерфейсов проводилось методом наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии связи (ППЭС) атомов нанопленки, в их конфигурационном пространстве. ППЭС была представлена в виде суперпозиции термов парных межатомных взаимодействий:

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

где M – общее число атомов нанопленки, S_{ij} – элемент матрицы смежности его связевого графа, ε_{ij} – термы взаимодействия i -ого атома с j -ым атомом, в качестве которых использовались аппроксимации: α -связей феноменологическим потенциалом Морзе и β -связей феноменологическим потенциалом Ленарда – Джонса, r_{ij} – межатомные расстояния.

Потенциал Морзе:

$$V_M(r) = D(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}) \quad (2)$$

Потенциал Ленарда-Джонса:

$$U^r(r) = 4D \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (3)$$

где D – глубина потенциальной ямы, r_0 – положение минимума, соответствующее равновесному расстоянию, α – эмпирическая константа. $\sigma = \lambda R_0$, $\lambda = 2^{1/6}$

Расчёт удельной энергии адгезии на связь между нанопленкой GaN и соответствующим контактным соединением вели по следующей формуле:

$$E_{ад} = E_{общ} - E_{GaN} - E_X / N_{св}, \quad (4)$$

где $E_{общ}$ – общая энергия двух слоев, E_{GaN} – энергия, приходящаяся на слой нитрида галлия, E_{χ} – энергия, приходящаяся на слой подложки или халькогенида, $N_{св}$ – число связей между слоями.

Определение энергетической насыщенности нанопленок нитрида галлия.

Энергетическая насыщенность нанопленок GaN определяется энергией, приходящейся на один атом в нанопленке. По мере увеличения атомов в нанопленке возрастает энергия на один атом, достигая определенного предела. Этот предел достигается при определенной количестве атомов в нанопленке и характеризует ее устойчивость. В таблице 2 представлены результаты компьютерного исследования устойчивости нанопленок нитрида галлия в структуре вюрцита: N – количество атомов в кластере, E_a – полная энергия связи на атом в нанопленке.

Таблица 2. Удельная энергия связи в нанопленке нитрида галлия

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N	240	336	640	1120	1584	2640	3808	4800	6400
$-E_a$, eV/at	1.86	1.89	1.92	1.94	1.96	1.98	1.99	1.99	1.99

С увеличением площади пленки энергия связи на атом возрастает и в пленке, в которой около 5000 атомов, достигает предельного значения. Это говорит о том, что при данной толщине пленки достигнута та площадь по пленке, что можно пренебречь краевыми эффектами. На рисунке 1 представлена зависимость энергии связи на атом от числа атомов в нанопленке.

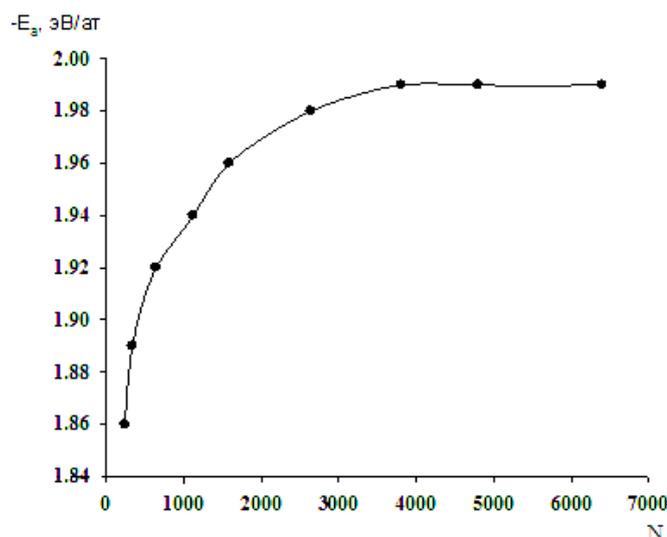


Рис. 1. Зависимость энергии связи на атом от числа атомов в нанопленке GaN в кристаллической структуре вюрцита.

Моделирование роста нанопленки нитрида галлия на поверхности карбида кремния.

Тонкие пленки GaN получают по технологии гетероэпитаксиального роста с рассогласованием кристаллических решеток. К настоящему времени GaN выращивался на Al_2O_3 (сапфире), SiC (карбиде кремния), Si (111), GaAs (111), ZnO, $LiAlO_2$, $LiGaO_2$, $MgAl_2O_4$, $ScAlMgO_4$. Среди всех этих подложек чаще всего используют сапфир и карбид кремния вследствие их высокой термической и химической стабильности, плоской морфологии поверхности и доступности. Для выращивания гексагональной фазы GaN наилучшей подложкой с точки зрения близости параметров решетки и коэффициента термического расширения является SiC [5].

SiC – это широкозонный материал, который может кристаллизоваться как в виде кубической, так и в виде гексагональной структуры и проявляет политипизм. Наиболее часто встречаются гексагональные политипы 6H и 4H. Для роста пленок GaN используют либо поверхность SiC (0001), пленки GaN в этом случае являются Ga-полярными, либо поверхность $SiC(000\bar{1})$ – пленки N-полярные.

Результаты расчета.

В случае роста Ga-полярных пленок GaN (0001) на поверхности SiC (0001) образуются ковалентные связи Si-N, их энергия равна 2,87 эВ. В случае роста N-полярных пленок GaN (000 $\bar{1}$) на SiC (000 $\bar{1}$) образуются связи C-Ga с энергией 0,20. Эта энергия соответствует супрахимической связи между нанопленкой GaN (000 $\bar{1}$) и подложкой SiC (000 $\bar{1}$).

Из экспериментальных данных известно, что пленки GaN (000 $\bar{1}$) получают более низкого качества, с поверхностными дефектами, по сравнению с пленками GaN (0001). Данное обстоятельство можно объяснить непрочностью супрахимических связей между пленкой GaN (000 $\bar{1}$) и подложкой SiC(000 $\bar{1}$). Таким образом, ковалентная связь, образующаяся между карбидом кремния и нитридом галлия даёт лучший технологический результат при выращивании плёнок GaN на SiC.

Моделирование гетероперехода нитрид галлия – халькогенид

Сочетание большой ширины запрещенной зоны, хорошей теплопроводности и высокой скорости насыщения электронами вместе с высокой химической и термической стойкостью делают нитрид галлия перспективным материалом для создания полупроводниковых гетероструктур, представляющих собой комбинацию нанослоёв: нитрид галлия, промежуточный (переходный) слой продуктов взаимодействия полупроводника и окружающей среды, металл. В качестве промежуточного слоя могут выступать халькогениды, слои оксидов и др. Формирование слоя халькогенидов происходит в результате процесса, называемого халькогенидная пассивация. В работе [6] показано, что за счёт обработки поверхности нитрида галлия в растворах сульфида натрия, можно улучшить ее качество. При этом уменьшается количество поверхностных оксидов и образуется серосодержащий слой, формируется наноразмерная поверхностная структура с заданным составом и свойствами. В работе [7] проведена термодинамическая оценка возможности формирования на поверхности нитрида галлия халькогенидного слоя, предложены реагенты для халькогенидной пассивации полупроводника. Показано, что образование слоя халькогенидов галлия на поверхности нитрида галлия возможно в «мягких» условиях обработки поверхности полупроводника в водных растворах.

Результаты расчета.

Для гетероперехода GaN – S удельная энергия адгезии на связь равна 0,46 эВ и для GaN – Se равна 0,94 эВ. Исходя из результатов, можно сделать вывод о большей энергетической устойчивости интерфейса гетероперехода GaN – Se по сравнению с гетеропереходом GaN – S. При этом, при энергетической оптимизации искажения интерфейса при сопряжении решёток менее существенен в случае селена. Данное обстоятельство обусловлено близостью атомных радиусов Ga и Se.

Заключение

Предложенные нами модели интерфейсов и, используемый для исследования метод компьютерного моделирования, позволили получить данные, которые могут объяснить известные экспериментальные результаты по зависимости дефектности интерфейса нитрид галлия – карбид кремния от ориентации подложки. Также была найдена минимальная площадь свободной нанопленки нитрида галлия ~ 200 нм² при заданной её толщине 1,04 нм, при которой наблюдается выход энергии её атомизации на насыщение ~ 2 эВ/ат.

Список используемой литературы

1. Асеев А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // Нанoeлектроника. 2006, № 1, С. 97 – 110.
2. Акчурин Р. Х., Мармалюк А. А. Нитрид галлия – перспективный материал электронной техники. Ч. 1. Фундаментальные свойства нитрида галлия // Материаловедение. – 1999. – № 9. – С. 41 – 47.
3. Справочник химика. В 6 т. Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. /Под ред. Б.Н. Никольского. – М.: Госхимиздат, 1963. – 1071 с.
4. Безносюк С.А., Потекаев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. – Томск: Изд-во НТЛ, 2005. – 264 с.

5. Бахтизин Р.З.. Сканирующая туннельная микроскопия гетероэпитаксиального роста пленок III-нитридов // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. – № 4. – С. 383 – 405.
6. Бессолов В.Н., Жиляев, Е.Е. и др. Нанорельеф поверхности: влияние сульфидной обработки // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – № 11. – С. 1353 – 1356.
7. Комаровских Н.В., Безносюк С.А., Фомина Л.В. Термодинамический расчет процесса халькогенной пассивации нитрида галлия в водных растворах // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. V Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием. 15—16 октября 2009 года. Красноярск / Под ред. В.Е. Редькина. — Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – С. 83 – 84

¹*Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия.*

²*Ангарская государственная техническая академия, Ангарск, Россия*