
Физико-химические условия устойчивости наночипов GaAs/GaAs_xN_y/GaN

Комаровских Н.В.,*^а Фомина Л.В.^б, Безносюк С.А.^а

^а Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул. Факс: (3852)666 682; тел: (3852)666 682; E-mail: bsa1953@mail.ru

^б Ангарская государственная техническая академия, ул. Чайковского, д.60, Ангарск. Факс: (3955) 671 832; тел: (3955) 671 832; E-mail: flvbaan@mail.ru

В работе представлено исследование устойчивости наночипов GaAs/GaAs_xN_y/GaN. Для расчетов параметров применялись квантово-химический и термодинамических подходы. Расчеты свободной поверхностной энергии наночипов в рамках используемых моделей показывают, что существенный вклад на кристаллическую структуру слоя GaN носит мольная концентрация атомов азота в промежуточном слое GaAs_xN наночипа GaAs/GaAs_xN_y/GaN.

Введение

Интерес к широкозонным полупроводниковым соединениям III-нитридов связан с высокой химической, термической и радиационной стойкостью этих соединений. Наиболее востребован среди них нитрид галлия (GaN), который получают в виде пленок методом гетероэпитаксиального роста. Структура пленок GaN является функцией свойств используемых для его роста подложек.

Среди материалов, используемых в качестве подложки для роста пленок нитрида галлия¹, внимание привлекает арсенид галлия (GaAs). Его преимущество заключается в дешевизне по сравнению с другими материалами и использование новых технологических решений для формирования пленки GaN на его поверхности². Другое преимуще-

ство подложек GaAs – возможность применения разных кристаллографических поверхностей для роста пленок GaN, что позволяет задавать уже на первоначальном этапе эпитаксиального роста ориентацию поверхности кристаллической структуры слоя GaN.

Процесс нитридации поверхности GaAs происходит в результате ее обработки активными радикалами азота, которые получают в мощном высокочастотном плазменном разряде². Особенность этого метода заключается в том, что активные радикалы азота не нарушают структуры кристаллической решетки подложки и, в тоже время, имея высокую подвижность в ее поверхностном слое, осуществляют замещение атомов, аналогичное росту монослоев из жидкой фазы. В результате такого замещения образуется гетероструктура

GaAs/GaAs_xN_y/GaN, которую в наномасштабе можно назвать наночипом (от «чип» – кусок)

В связи с отмеченным выше, в работе представлены результаты теоретического исследования с помощью квантово-химических и термодинамических методов устойчивости наночипов GaAs/GaAs_xN_y/GaN, сформированных на кристаллографических поверхностях арсенида галлия (001) и (111). Данное исследование было проведено в виде компьютерного эксперимента.

Основы компьютерного эксперимента

Исходя из особенностей кубического и гексагонального структурного типа пленок GaN¹, можно предположить, что при использовании поверхности GaAs (001) для эпитаксиального роста пленки GaN должна формироваться кубическая структура GaN ориентацией (001), при использовании поверхности GaAs (111) – структура GaN ориентацией (111), а также вполне вероятно образование пленки нитрида галлия с гексагональной структурой ориентацией (0001).

В данной работе для моделирования наночипов GaAs/GaAs_xN_y/GaN, были приняты две структуры подложек GaAs: 1) структура, содержащая 9600 атомов, имеющая в направлении [001] толщину ~ 4,5 нм (площадь поверхности формирования нитридной пленки ~ 48 нм²); структура, содержащая 9096 атомов, имеющая в направлении [111] толщину ~ 3,8 нм (площадь поверхности формирования нитридной пленки ~ 27 нм²). Для формирования переходного слоя GaAs_xN_y было произведено хаотическое замещение атомов As на атомы N в анионной подрешетке арсенида галлия обеих структур на максимальную глубину в 4 анионных слоя в количестве от 40 % до 90 %. В результате такого замещения была сформирована

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

гетероструктура GaAs/GaAs_xN_y. Далее для окончательного формирования наночипа GaAs/GaAs_xN_y/GaN на слой GaAs/GaAs_xN_y, путем наложения, был помещен слой GaN. В итоге получены модели следующего состава:

GaAs(001)/GaAs_xN_y/GaN(001);
GaAs(001)/GaAs_xN_y/GaN(0001);
GaAs(111)/GaAs_xN_y/GaN(111);
GaAs(111)/GaAs_xN_y/GaN(0001)

Для каждой из моделей наночипов *x*, *y* изменяются в пределах от 40 до 90 %.

Компьютерный эксперимент по исследованию свойств наночипов проводился с использованием комплекса программ для ЭВМ «Компьютерная нанотехнология»³. В адиабатическом приближении методом наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии ядер находились устойчивые положения атомов в наночипах. Энергия системы ядер представляется в рамках парного приближения. Для системы *M* атомов энергия имеет вид:

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}*⁴. Матрица графа смежности связевого графа наночипов GaAs/GaAs_xN_y/GaN определялась топологией ковалентных связей атомов изучаемых структур на их первой координационной сфере. Для расчета параметров потенциалов взаимодействий атомов в моделируемых наноразмерных структурах был использован метод нелокального орбитально-оболочечного функционала плотности (ООФП)⁵, с помощью которого найдены

энергии U_0 и длины R_0 химических связей. Для пары атомов Ga-N: $R_0 = 0,201$ нм; $U_0 = -1,249$ эВ, $(-120,30$ кДж/моль)⁶, для пары атомов Ga-As: $R_0 = 0,260$ нм, $U_0 = -2,217$ эВ $(-196,7$ кДж/моль)⁵.

$$S = k \ln W . \quad (3)$$

Далее устойчивость наночипов GaAs/GaAs_xN_y/GaN рассматривалась с позиции равновесной термодинамики. Так как наночипы GaAs/GaAs_xN_y/GaN были сформированы путем наложения двух кристаллических структур, то следует ввести понятие поверхности – границы раздела между двумя контактирующими структурами. Одним из свойств такой поверхности является поверхностная энергия (свободная энергия Гельмгольца), представляющая собой избыток энергии поверхностного слоя между соприкасающимися фазами, приходящегося на единицу площади разделяющей поверхности. В общем виде эта энергия определяется соотношением:

где U – внутренняя энергия наночипа, S – эн-

$$U = E_{\text{GaAs/GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}} - E_{\text{GaN}} - E_{\text{GaAs/GaAs}_x\text{N}_y} \quad (4)$$

тропия наночипа, T – абсолютная температура термостата. Внутренняя энергия U наноструктур определяется в рамках метода наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии (1). Энтропию изучаемых систем можно рассчитать в рамках статистической термодинамики, где она задается формулой Больцмана:

Здесь k – постоянная Больцмана, W – статистический вес или термодинамическая вероятность равновесного состояния наносистемы.

В предположении того, что атомы азота являются тождественно неразличимыми ча-

стицами, и их распределение в поверхностном слое арсенида галлия будет задавать макросостояние всего переходного слоя GaAs_xN_y. Такое макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний за счет перестановки атомов азота и мышьяка. По своей сути распределение атомов азота в приповерхностном слое GaAs и, соответственно, формирование переходного слоя GaAs_xN_y, подчиняется законам статистической механики.

Свободную поверхностную энергию гетероструктур GaAs/GaAs_xN_y/GaN можно определить по формуле:

Для вычисления свободной энергии Гельмгольца был выбран температурный интервал от 500 С до 900 С. Выбор такого температурного интервала обусловлен экспериментальными данными по получению пленок GaN на подложке GaAs. Также была рассчитана свободная энергия Гельмгольца при абсолютном нуле температур ($F = U$) и при комнатной температуре.

Анализ результатов компьютерного эксперимента

Результаты расчета показывают, что при определенной концентрации атомов азота в слое GaAs_xN_y с ростом температуры увеличивается энергетическая стабильность собственно наночипа GaAs/GaAs_xN_y/GaN. Такая зависимость наблюдается для каждой из расчетных моделей. В рамках нашей модели можно предположить, что формирование определенной кристаллической структуры (гексагональной или кубической) нанослоя GaN не зависит от

$$F = U - TS, \quad (2)$$

температуры технологического процесса, как это было предложено авторами экспериментальных работ². Влияющим фактором в нашем случае, вероятно,

выступает мольная концентрация азота в промежуточном слое GaAs_xN_y наночипа $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$.

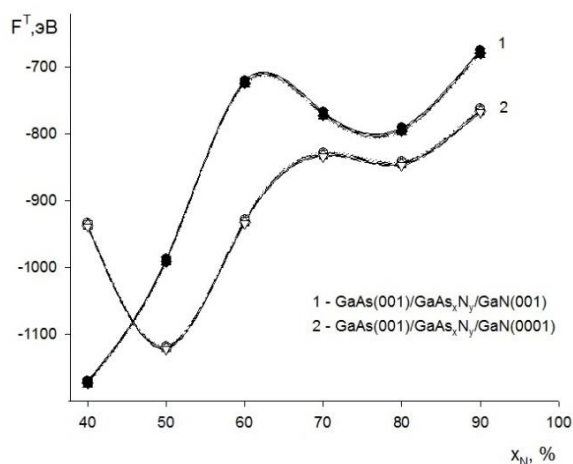


Рис. 1. Зависимость свободной энергии Гельмгольца гетероструктур $\text{GaAs}(001)/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ от мольной доли азота в промежуточном слое GaAs_xN_y

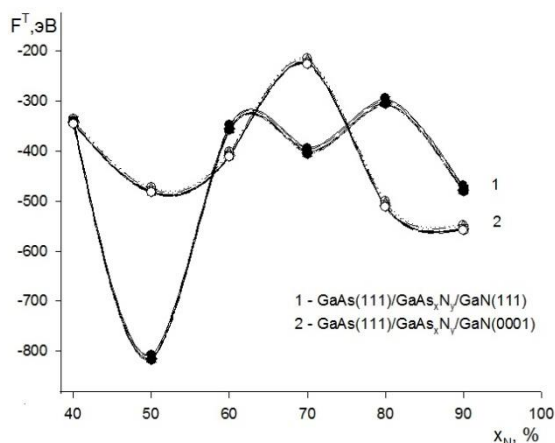


Рис. 2. Зависимость свободной энергии Гельмгольца гетероструктур $\text{GaAs}(111)/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ от мольной доли азота в промежуточном слое GaAs_xN_y

Рассмотрим зависимость свободной энергии Гельмгольца наночипов $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ от мольной доли азота в промежуточном слое GaAs_xN_y . (рис. 1, 2). Рисунок 1 представляет изменение свободной энергии Гельмгольца наночипов $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ с исходной ориентацией

подложки GaAs (001); рисунок 2 – с исходной ориентацией подложки GaAs (111). Анализ кривых на рисунке 1 показывает, что на подложке GaAs (001) с учетом образования промежуточного слоя GaAs_xN_y в интервале мольной концентрации в этом слое атомов азота до $\sim 45\%$ энергетически более предпочтительно формирование кубической структуры GaN ; при концентрациях азота выше 45% энергетически предпочтительной является гексагональная структура GaN . В случае подложки GaAs (111) (рис. 2): при массовой концентрации азота в промежуточном слое GaAs_xN_y до $\sim 60\%$ и свыше 75% наиболее предпочтительно формирование кубической структуры нанослоя GaN на подложке; в интервале концентрации азота $60\text{--}75\%$ более устойчивой на подложке GaAs (111) является нанослой GaN в гексагональной структуре.

Заключение

Компьютерный эксперимент показал, что на поверхности арсенида галлия возможно формирование нанослоя нитрида галлия, как в гексагональной, так и в кубической структурах. Это согласуется с известными результатами эксперимента². При этом основным влияющим фактором является мольная концентрация атомов азота в промежуточном слое GaAs_xN_y , который формируется в результате замещения атомов мышьяка на атомы азота в поверхностном слое подложки GaAs , наночипа $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$.

Библиографический список

1. Бахтизин Р.З., Ще Ч.-Ж., Ще Ч.-К., Ву К.-Х., Сакурай Т. //УФН. 2004. Т. 174. С. 383 – 405.
2. Сукач Г.А., Кидалов В.В., Котляровский М.Б., Потапенко Е.П. //ЖТФ. 2003. Т. 73. С. 59 – 62.

3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009613043 от 10 июня 2009 г, авторы Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В., Лерх Я.В.
4. Жуковский М.С., Безносюк С.А., Потекаев А.И., Старостенков М.Д. Теоретические основы компьютерного наноинжиниринга биомиметических наносистем. Томск: НТЛ, 2011. 236 с.
5. 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.
6. Комаровских Н.В., Безносюк С.А., Фомина Л.В. //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. Т.6. С. 91 – 94.