

К.К. Абгарян, И.В. Мутигуллин

## Теоретическое исследование из первых принципов адсорбции атомарного азота на поверхности сапфира

**АННОТАЦИЯ.** Компьютерное моделирование адсорбции атомов азота на поверхности (0001) сапфира в процессе нитридации подложки при получении нитридных полупроводниковых гетероструктур было проведено с помощью расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности. В рамках данной теории строится итерационный процесс молекулярного моделирования клонированной ячейки с целевой функцией минимизации полной энергии системы. Все расчеты проводились на суперкомпьютерах. В работе рассчитывалась полная энергия системы атомов, моделирующей подложку  $Al_2O_3$  с адсорбированными атомами азота. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при различных концентрациях азота наиболее стабильная позиция атомов азота при адсорбции находится над поверхностным атомом кислорода. Кроме того, было показано, что хотя для одиночного атома азота замещение кислорода энергетически невыгодно, при увеличении концентрации азота этот процесс становится энергетически выгодным. Этот результат позволяет улучшить понимание механизма процесса нитридации сапфира на атомном уровне.

*Ключевые слова и фразы:* расчеты из первых принципов, теория функционала плотности, нитридизация, адсорбция.

### Введение

Расчеты из первых принципов в рамках теории функционала плотности в настоящее время позволяют решать широкий класс задач структурного материаловедения. В рамках данной теории решается вариационная задача, которая сводится к поиску минимума полной энергии системы и определению соответствующих значений функционала электронной плотности. Для решения задачи оптимизации необходимо определить алгоритмы (использую-

щие аппроксиманты для потенциалов, базисные функции, численные методы, и пр.), обеспечивающие быстрое и правильное решение вариационной задачи. Определив функционал электронной плотности, можно использовать его для описания важнейших свойств рассматриваемого материала. Например, с его помощью можно рассчитывать координаты атомов, электронную и магнитную структуры и т.д. В данной работе, с помощью теоретического исследования из первых принципов был изучен начальный этап роста многослойных полупроводниковых материалов на подложке сапфира.

В последнее десятилетие в мире резко возрос интерес к широкозонным материалам (AlGaN, GaN, InN, алмаз и т.д.), которые рассматриваются как перспективные полупроводниковые материалы для изготовления новых электронных и оптоэлектронных приборов. Среди них GaN обладает уникальными свойствами и является общепризнанным полупроводниковым материалом следующего поколения. Многослойные структуры на основе широкозонных полупроводников имеют ряд фундаментальных преимуществ при использовании их в качестве материала для изготовления СВЧ-транзисторов. В частности, их применение обеспечивает широкие возможности вариации зонной структуры приборов, получение двумерного электронного газа с высокой концентрацией носителей заряда.

При выращивании гетероструктур с наноразмерными толщинами слоев принципиально важно знание на микроуровне структуры границ раздела и понимание механизма начальных стадий роста. Перспективным материалом для использования в качестве подложки нитридных гетероструктур является сапфир. В связи со значительным рассогласованием периодов решеток ( $\sim 16\%$ ) и коэффициентов теплового расширения ( $\sim 34\%$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и GaN эпитаксиальный рост GaN на сапфире сопровождается возникновением большого числа дислокаций, в результате чего получаются гетероструктуры низкого качества. Использование буферного слоя AlN, рассогласование периода решетки которого с GaN значительно меньше ( $\sim 3\%$ ), обеспечивает значительное улучшение кристалличе-

ской структуры и свойств слоев GaN на сапфире. Наиболее распространенные методы создания тонкой пленки AlN на сапфире предполагают этап нитридации подложки. Несмотря на то, что этот процесс играет определяющую роль в формировании буферного слоя, он слабо изучен теоретически и экспериментально. Предлагаемые в литературе модели данного процесса указывают на важную роль адсорбции атомарного азота на поверхности и замещение атомов кислорода в структуре сапфира атомами азота [1, 2].

Для понимания процесса нитридации необходимо знание механизма указанных этапов на атомном уровне. В данной работе было проведено теоретическое исследование в рамках теории функционала плотности процесса адсорбции атомов азота на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), а также проведен расчет энергий замещения атомов кислорода в поверхностном слое  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) атомами азота с целью изучения возможности такого замещения.

## 1. Теория

Исследование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов [3]. Для расчетов применялся программный комплекс VASP [4]. Структура поверхности сапфира (0001) моделировалась с помощью периодических суперъячеек в приближении периодических кристаллических пластин. Для этой цели использовались 30-атомные суперъячейки размерностью  $(1 \times 1)$ , состоящие из шести атомных слоев кислорода, двенадцати атомных слоев алюминия, и 60-атомные суперъячейки  $(2 \times 2)$ , состоящие из трех атомных слоев кислорода и шести атомных слоев алюминия. Для уменьшения размера расчетных ячеек  $(2 \times 2)$  координаты атомов, составляющих нижние четыре атомных слоя, были зафиксированы в положениях, соответствующих монокристаллу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Толщина вакуумного слоя выбиралась таким образом, чтобы две поверхности, образованные пластиной, не взаимодействовали друг с другом из-за периодических граничных условий.

Для описания обменно-корреляционного взаимодействия было выбрано приближение локальной электронной плотности (ЛЭП, LDA). В расчетах учитывалось магнитное взаимодействие. Для релаксации сил, действующих на ионы, использовался метод сопряженных градиентов. Динамическая релаксация атомов проводилась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ, при этом остаточные силы, действующие на ионы, были меньше 0.01 эВ/Å. После проведения тестовых расчетов монокристалла сапфира энергия обрезания базиса плоских волн была выбрана равной 600 эВ. Расчеты электронной структуры осуществлялись интегрированием в зоне Бриллюэна с использованием k-сетки, построенной по методу Монкхорста-Пака [5]. Размерность k-сетки была выбрана  $8 \times 8 \times 1$  для ячеек  $(1 \times 1)$  и  $4 \times 4 \times 1$  для ячеек  $(2 \times 2)$ . Представленные значения для перечисленных параметров расчетной схемы были достаточны для обеспечения надежности полученных результатов. Все расчеты проводились на суперкомпьютерах Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

## 2. Результаты

В работе рассматривалась поверхность сапфира (0001), ограниченная одним слоем алюминия. На поверхности сапфира (0001) адсорбированный атом азота может занять одно из пяти высокосимметричных положений, обозначенных на рис. 1 символами  $Al_1$ ,  $O_2$ ,  $Al_3$ ,  $Al_4$ ,  $O_5$ . Цифровые индексы совпадают с номером атомного слоя, над которым располагается атом, начиная с первого (поверхностного) слоя алюминия. С учетом вышесказанного позиции  $Al_1$  и  $O_2$  являются позициями над поверхностными атомами, в то время как позиции  $Al_3$ ,  $Al_4$  и  $O_5$  – междуузлиями, расположенными над атомами алюминия и кислорода соответственно. Для описания адсорбции одиночного атома азота на поверхности сапфира нами были выбраны ячейки размерностью  $(2 \times 2)$  в плоскости XY.

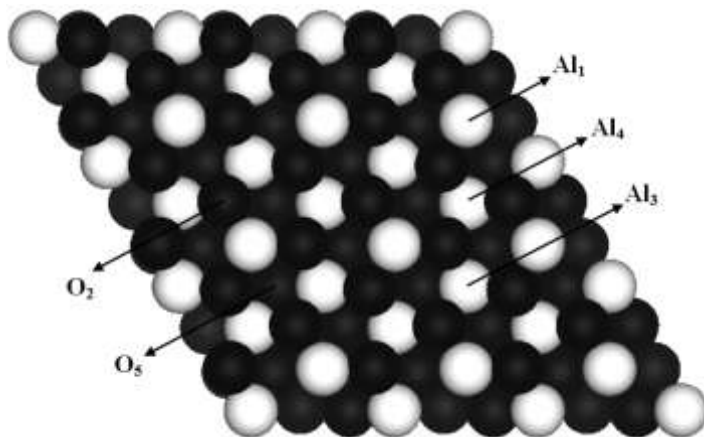


Рис. 1. Схематичное изображение поверхности сапфира (0001) и пяти высокосимметричных позиций на ней. Атомы алюминия изображены светлым цветом, атомы кислорода – черным.

Согласно полученным результатам, наиболее стабильным положением для адсорбции атома азота на поверхности сапфира (0001) является позиция O<sub>2</sub>, для которой характерна энергия адсорбции -2.00 эВ.

В расчетах энергии адсорбции один атом азота приходится на двенадцать подповерхностных атомов кислорода. Однако в условиях эксперимента, когда подложка сапфира бомбардируется молекулами аммиака, концентрация адсорбированного азота может быть значительно выше. В этой связи были проведены расчеты адсорбции азота с более высокими концентрациями, соответствующими 1/3 монослоя и полному монослою.

В случае адсорбции азота с концентрацией, соответствующей 1/3 монослоя, были рассмотрены пять возможных высокосимметричных позиций адсорбции (аналогичных тем, что были рассмотрены для одного атома). Наиболее энергетически предпочтительной позицией остается позиция O<sub>2</sub>, для которой характерна энергия адсорбции -2.08 эВ в расчете на один атом азота.

В случае адсорбции азота с концентрацией, соответствующей одному полному монослою, так же остается наиболее энергетически выгодной адсорбция в позициях  $O_2$ , энергия адгезии для этого случая составляет  $-2.12$  эВ в расчете на один атом азота.

В связи с тем, что предлагаемые в литературе модели [1, 2] нитридации поверхности сапфира предполагают замещение атомами азота атомов кислорода в подложке, нами был исследован процесс возможного замещения одного атома кислорода в подповерхностном слое (слой  $O_2$  на РИС. 1) атомом азота. При этом замещенный атом кислорода, покинувший свою позицию в подповерхностном слое, располагался на поверхности в различных возможных позициях адсорбции (РИС. 1). Расчеты для одиночного атома азота проводились на ячейке ( $2 \times 2$ ). Проведенные расчеты показали, что для одиночного атома азота энергетически не выгодно замещать поверхностный атом кислорода на поверхности сапфира (0001). Это выражается в том, что полная энергия системы в результате замещения увеличивается. На РИС. 2 изображен случай, когда замещенный атом кислорода располагается в позиции адсорбции  $O_2$  над атомом кислорода в подповерхностном слое. При таком замещении полная энергия системы повышается на  $2.55$  эВ (в расчете на один атом азота) по сравнению с полной энергией системы, в которой один атом азота адсорбирован в позиции  $O_2$  (наиболее стабильное положение адсорбции одиночного атома азота).

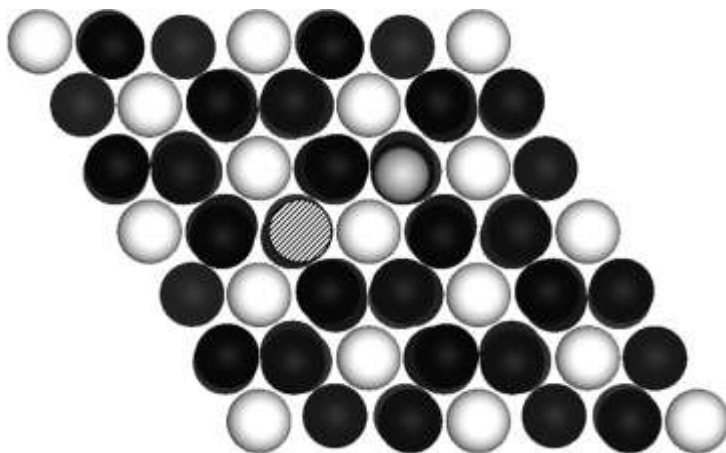


Рис. 2. Схематическое изображение поверхности сапфира (0001), ячейка  $(2 \times 2)$ . Атом азота замещает атом кислорода в подповерхностном слое, замещенный атом кислорода адсорбирован на поверхности сапфира в позиции  $O_1$ . Атомы алюминия изображены светлым цветом, атомы кислорода – черным, атомы азота – серым, адсорбированный атом кислорода заштрихован.

Процесс замещения был также исследован для концентраций адсорбированного азота, соответствующих  $1/3$  монослоя и полному монослою. Полученные результаты демонстрируют качественное изменение энергии системы. При концентрации адсорбированного азота, соответствующей  $1/3$  монослоя, замещение атома кислорода атомом азота и адсорбция замещенного атома кислорода над позицией  $O_5$  приводит к уменьшению полной энергии системы на 0.36 эВ в расчете на один атом азота.

В случае адсорбции азота с концентрацией, соответствующей одному полному монослою, замещение атома кислорода в подповерхностном слое одним атомом азота с последующей адсорбцией замещенного атома кислорода над позицией  $O_2$  приводит к уменьшению полной энергии системы на 0.27 эВ в расчете на один атом

азота. Замещение сразу двух атомов кислорода атомами азота приводит к уменьшению полной энергии системы на 0.58 эВ.

Таким образом, при увеличении концентрации адсорбированного азота на поверхности сапфира за счет коллективного взаимодействия адатомов азота (0001) энергетически предпочтительным становится замещение атомами азота атомов кислорода в подповерхностном слое подложки. Полученный результат может играть ключевую роль в понимании механизма нитридации подложки сапфира.

### **Заключение**

Проведено теоретическое исследование из первых принципов, способствующее пониманию механизма нитридации поверхности сапфира (0001) на ранней стадии роста полупроводниковых гетероструктур. В частности, показано, что при адсорбции моноатомного слоя азота на данной поверхности при различных значениях концентрации адсорбированного азота энергетически предпочтительной для адсорбции является позиция над поверхностным атомом кислорода. Продемонстрировано, что хотя для одиночного адатома азота энергетически невыгодно замещать поверхностный атом кислорода, при увеличении концентрации азота процесс замещения становится энергетически выгодным. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для осуществления процесса нитридации необходима концентрация адсорбированного азота, большая или равная  $1/3$  монослоя. Все квантово-механические расчеты проводились на суперкомпьютерах.

### **Список литературы**

- [1] Yeadon M., Marshall M.T., Hamdani F. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V.482. P.99
- [2] Dwikusuma F., Kuech T. F. // J. Appl. Phys. 2003. V.94. P.5656.
- [3] Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V.50. P.17953.



- [4] Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V.54. P.11169.  
[5] Monkhorst H., Pack J. // Phys. Rev. B. 1976. V.13. P.5188.  
[6]

Об авторе:

**[ФОТО  
автора!]**

**Абгарян Каринэ Карленовна**

Заведующая сектором «Математического моделирования инновационных прикладных систем», к.ф.-м.н., ВЦ РАН. Работа выполнена в ВЦ РАН

*e-mail:*([kristal83@mail.ru](mailto:kristal83@mail.ru))

К.К.Abgaryan. Computer simulation of sapphire nitridation used to obtain nitride-based heterostructures (GaN) on an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate

ABSTRACT. Computer simulation of sapphire nitridation used to obtain nitride-based heterostructures (GaN) on an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate has been performed. The adhesion of atomic nitrogen to the sapphire (0001) surface is investigated ab initio. The possibility of replacing surface-layer oxygen atoms with nitrogen atoms has been examined. The calculated results indicate that adsorbed nitrogen atoms occupy the most stable positions above surface oxygen atoms at different nitrogen concentrations. The changes in the total system energy after replacement of surface oxygen atoms with nitrogen atoms have been calculated. It turns out that oxygen replacement is energetically unfavorable for a single nitrogen adatom. However, this process becomes energetically favorable if the concentration of nitrogen atoms increases. This outcome enables better understanding of the atomic-scale mechanism of sapphire nitridation.

*Key Words and Phrases:* Ab initio calculations, density-functional theory, nitridation, adsorption.