
SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 539.216.2

ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВКИ, ЩО ВИРОЩЕНА НА ОСНОВІ ІІІ-ІІТРИДІВ

Р. М. Балабай¹, Д. Ю. Грицуля², П. В. Мерзликін³, О. Ю. Тарасова⁴

Криворізький національний університет, пр. Гагаріна 54, м. Кривий Ріг, 50086.
E-mail: ¹oks_pol@cabletv.dp.ua, ²gritsulia.dariya@kdpu.edu.ua, ³linuxoid@ukr.net,
⁴echernonog@gmail.com

ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВКИ, ЩО ВИРОЩЕНА НА ОСНОВІ ІІІ-ІІТРИДІВ

Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова

Анотація. Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів, повні енергії для плівок GaN та твердих розчинів AlGaN у присутності парової фази Al. Обчислені величини енергетичних бар'єрів, які потрібно подолати атому Al, щоб наблизитися до поверхні (0001)Ga на відстань 0,307 Å. Найбільші енергетичні витрати приходяться на рух у напрямку атома Ga, найменші – до позиції середини умовної лінії зв'язку між атомами Ga. Отримані зміни висоти енергетичного бар'єру, який потрібно подолати атому Al, щоб замінити атом Ga, для деформованої плівки GaN у порівнянні з недеформованою. Визначено, що рівномірне стискання до 10% майже не змінює висоту бар'єру (він збільшується всього на 1,7%), тоді як рівномірне розтягування плівки на 10% збільшує його на 14%.

Ключові слова: обчислення із перших принципів, формування плівок AlGaN, енергетичні характеристики атомних конфігурацій

ENERGY CHARACTERISTICS OF THE FILM WHICH IS GROWN UP ON THE BASIS OF III-NITRIDES

R. M. Balabai, D. Yu. Gritsulia, P. V. Merzlikin, E. Yu. Tarasova

Abstract. By means of methods of functionality of electronic density and pseudo-potential from the first principles distributions of density of valent electrons, total energies for films of GaN and solid AlGaN solutions in the presence of the steam phase Al are received. Sizes of energy barriers which the atom of Al has to overcome are calculated to come nearer to a surface (0001) – Ga on distance 0,307 Å. The biggest power expenses fall on a movement to atom of Ga, the smallest – to a position of the middle of the conditional communication line between atoms of Ga. Changes of height of an energy barrier which the atom of Al needs to overcome to replace atom of Ga, for the deformed GaN film in comparison with not deformed are recorded. It is defined that uniform compression to 10% almost doesn't change the barrier height (it increases by only 1,7%) whereas uniform extension of a film for 10% increases its height by 14%.

Keywords: calculations from the first principles, forming of AlGaN film, energy characteristics of atomic configurations

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНКИ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ОСНОВЕ III-НИТРИДОВ

Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, Е. Ю. Тарасова

Аннотация. Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов получены распределения плотности валентных электронов, полные энергии для пленок GaN и твердых растворов AlGaN в присутствии паровой фазы Al. Вычислены величины энергетических барьеров, которые должен преодолеть атом Al, чтобы приблизиться к поверхности (0001)Ga на расстояние 0,307 Å. Самые большие энергетические затраты приходятся на движение в направлении к атому Ga, наименьшие – к позиции середины условной линии связи между атомами Ga. Зафиксированы изменения высоты энергетического барьера, который нужно преодолеть атому Al, чтобы заместить атом Ga, для деформированной пленки GaN по сравнению с недеформированной. Определено, что равномерное сжатие до 10% почти не меняет высоту барьера (он увеличивается всего на 1,7%), тогда как равномерное растягивание пленки на 10% увеличивает его высоту на 14%.

Ключевые слова: расчеты из первых принципов, формирование пленок AlGaN, энергетические характеристики атомных конфигураций.

Вступ і постановка задачі

Останнім часом широкозонні напівпровідники на основі нітриду привертають багато уваги як перспективні матеріали для оптоелектронних пристроїв [1]. Крім того, ці матеріали реагують на ультрафіолетове світло [2]. Транзистори з високою

рухливістю електронів на основі III-нітридів широко використовують при виготовленні високочастотних пристроїв у зв'язку з дуже вигідною для режиму перемикачів комбінацією широкої забороненої зони із гарними транспортними властивостями електронів [3]. Нові тонкоплівкові технології потребують

високоякісних матеріалів AlN, GaN та їх сплаву AlGaIn. Існують дві основні проблеми у загальній реалізації технології виготовлення AlGaIn [4]. Ціми проблемами є: (1) наявність високих концентрацій власних дефектів і зовнішніх домішок у AlGaIn, які можуть знизити ефективність опто-електронних приладів, і (2) різниця темпів при одночасному зростанні III- та N-полярними поверхнями. Незважаючи на значний експериментальний матеріал, що накопичений на теперішній час [5-7], адекватних моделей, що пояснюють процес формування плівок AlGaIn не існує. Для їх створення важливе теоретичне вивчення станів зростаючої плівки. Наразі при розв'язуванні вказаних задач використовуються, в основному, статистичні та кінетичні методи [8]. Однак, необхідна більш детальна інформація про енергетичні характеристики ростових одиниць, потенціальні рельєфи для атомних переміщень, впливи механічних напружень у зростаючій плівці. Фундаментальні дослідження на основі строгих методів із перших принципів дають можливість зрозуміти механізми росту плівок і поліпшити якість матеріалів, контролюючи умови їх формування. У даній роботі досліджувалися енергетичні характеристики ймовірних станів атомних конфігурацій, що виникають при формуванні плівок AlGaIn, в обчисленнях із перших принципів методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу за допомогою авторського програмного коду [9].

Моделі та методи обчислення

Усі наші оцінки структурних властивостей через еволюцію енергії базуються на наступних трьох припущеннях: (1) електрони знаходяться в основному стані по відношенню до миттєвих положень ядер (адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера); (2) багаточастинкові ефекти оцінюються в межах формалізму локального функціоналу електронної густини; (3) використовується, так зване, наближення замороженого остову, тобто псевдопотенціали. Теорія псевдопотенціалів дає можливість використовувати зручний математичний апарат функцій Фур'є, тому що у розкладі одночастинкових електронних хвильових функцій можливе застосування плоских хвиль

у якості базису. Спираючись на штучну трансляційну симетрію об'єктів, які ми досліджуємо, вираз для повної енергії просто формулюється в просторі імпульсів. Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$E_{tot}/\Omega = \sum_{k, G, i} \left| \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \right|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{G^2} + \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}, \tau} S_{\tau}(\vec{G}) v_{\tau}^L(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \sum_{k, G, G', i, l, \tau} S_{\tau}(\vec{G} - \vec{G}') \Delta V_{l, \tau}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \vec{G}') + \left\{ \sum_{\tau} \alpha_{\tau} \right\} \left[\Omega^{-1} \sum_{\tau} Z_{\tau} \right] + \Omega^{-1} \gamma_{Ewald}$$

де \vec{k} – значення із першої зони Бріллюена, \vec{G} – вектор оберненої ґратки, $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – хвильова функція, i – зайняті стани для певного \vec{k} , $\rho(\vec{G})$ – коефіцієнт із розкладу густини валентних електронів, \sum – доданок, у якому вилучено $\vec{G} = 0$, τ – номерує атоми в елементарній комірці, $S_{\tau}(\vec{G})$ – структурний фактор, v_{τ}^L – локальний (l -незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал, l – квантове орбітальне число, $\Delta V_{l, \tau}^{NL}$ – нелокальна (l -залежна) добавка до v_{τ}^L , Z_{τ} – заряд іона, γ_{Ewald} – енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від'ємному фоні.

Коефіцієнти з розкладу Фур'є густини електронного заряду обчислюються за формулою:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_i \sum_{\vec{G}, \alpha} \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \alpha \vec{G}), \quad (2)$$

де $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – коефіцієнти розкладу за плоскими хвилями одночастинкової хвильової функції, які одержуються із зонно-структурних характеристик, α – оператор симетричних перетворень із точкової групи симетрії елементарної комірки.

Для обчислення обмінної та кореляційної енергій на електрон ε_{xc} ми використовували наближення Сіперлі і Олде, яке було параметризоване Педью та Зунге. Інтегрування по \vec{k} замінювалося обчисленням в Γ -точці.

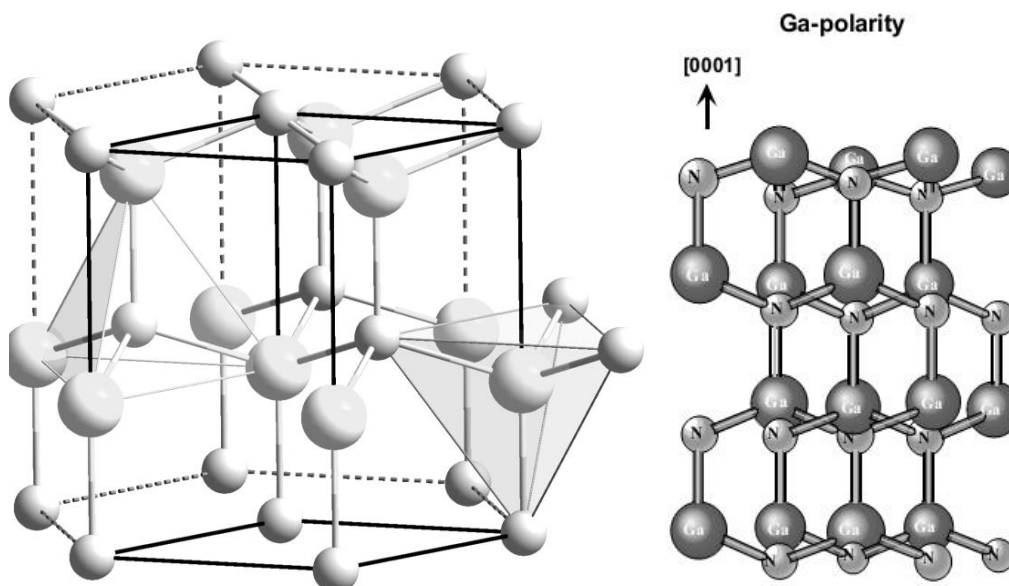


Рис.1. Кристалічна будова GaN.

У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачає наявність трансляційної симетрії, у досліджуваній атомній системі спочатку створювалась штучна суперкомірка тетрагонального типу. Її параметри та атомний базис визначалися об'єктом дослідження. GaN кристалізується за структурним типом вюрцита, параметри його елементарної комірки: $a=b=3,186 \text{ \AA}$, $c=5,186 \text{ \AA}$. Атоми N утворюють двошарове щільне упакування, в якому Ga заповнює половину тетраедричних порожнин однієї орієнтації. У гексагональній структурі вюрцита кожний аніон оточений 4-ма катіонами, що розташовані у вершинах тетраедра (те ж саме для катіонів). Це типова координація sp^3 ковалентного зв'язку, але GaN має також суттєвий іонний характер (ступінь іонності 0,387). Електронні конфігурації N та Ga відповідно: $2s^22p^3$ та $3d^{10}4s^24p^1$. Кристал вюрцита обмежується поверхнями: неполярними (1010) та (1120), полярними (0001)Ga та (0001)N (рис. 1) [10].

Для відтворення нескінченної у двох напрямках плівки GaN із двома полярними поверхнями (0001)Ga та (0001)N був створений атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки, що складався із 32 атомів і містив 4 атомні шари. У площині, перпендикулярній поверхні, розмір комірки підбирався таким чином аби запобігти впливу одна на одну плівок, що трансляційно повторюються,

та створити область для парової фази Al у концентрації 12,5% по відношенню до кількості атомів поверхні GaN.

Результати обчислення та їх обговорення

Під час росту плівки із парової фази ростові одиниці зіштовхуються з поверхнею зростаючої плівки випадковим чином. Серед таких випадкових сценаріїв є підхід атома Al із парової фази до поверхні (0001)Ga плівки GaN над атомом Ga. На рис. 2 приводиться зміна повної енергії такої атомної системи у залежності від відстані між атомом Al та поверхневим атомом Ga, до якого наближається адсорбент та витісняє його. Видно, що повна енергія, котра містить у своєму розрахунку граткову енергію вихідної плівки GaN та плівки, в якій частина атомів Ga замінена на Al, мають однакові значення, хоча об'єми атомів Al на 35% менші ніж Ga (див. Рис. 2). Їх рівність визначає близькі ймовірності існування чистих плівок GaN та легованих Al при умові достатньої енергії у атомів Al парової фази подолати енергетичний бар'єр при наближенні до поверхні Ga. Отримані дані пояснюють проблему контролю рівня легування плівок GaN атомами Al, що була зафіксована в експериментах [6].

Розглядалися також інші варіанти підходу атому Al до поверхні (0001)Ga: над тетраедричною порожниною (рис.3) та над умовною ліні-

єю зв'язку між атомами Ga в площині (0001) (рис.4).

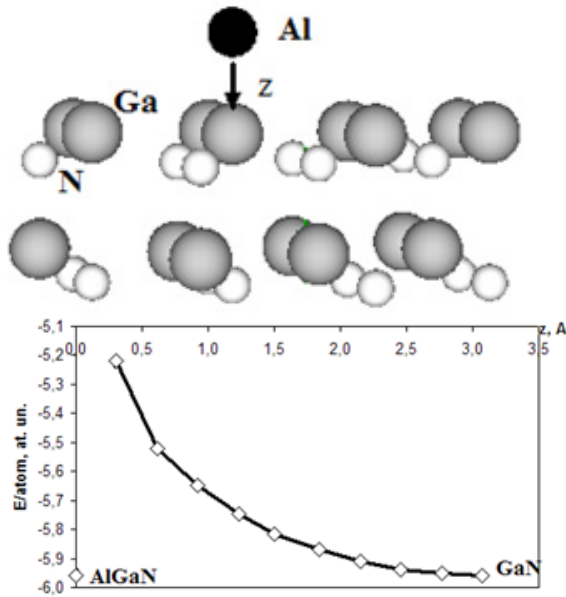


Рис. 2. Модель підходу атома Al до поверхні (0001) Ga плівки GaN над атомом Ga (зліва); зміна повної енергії модельної системи в залежності від відстані атома Al до поверхні (0001) Ga (справа). Величина енергетичного бар'єру, що долається атомом Al, складає 0,74 атомних одиниць.

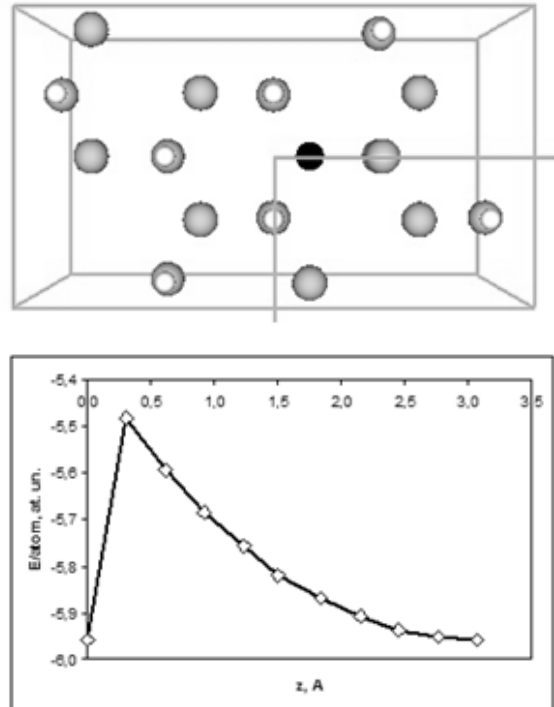


Рис. 3. Модель підходу атома Al до поверхні (0001) Ga плівки GaN над тетраедричною порожниною (зліва); зміна повної енергії модельної системи в залежності від відстані атома Al до поверхні (0001) Ga (справа). Величина енергетичного бар'єру, що долається атомом Al, складає 0,48 атомних одиниць.

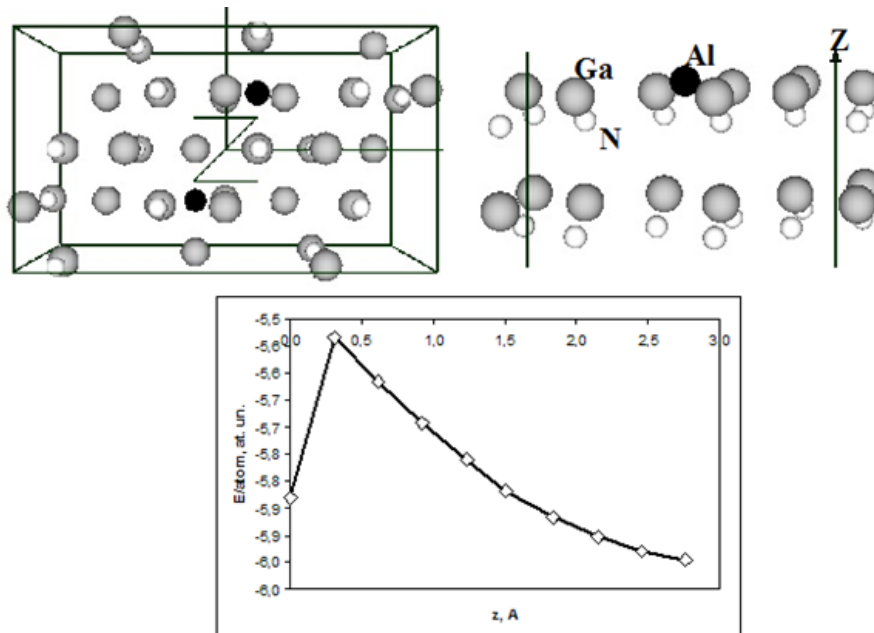
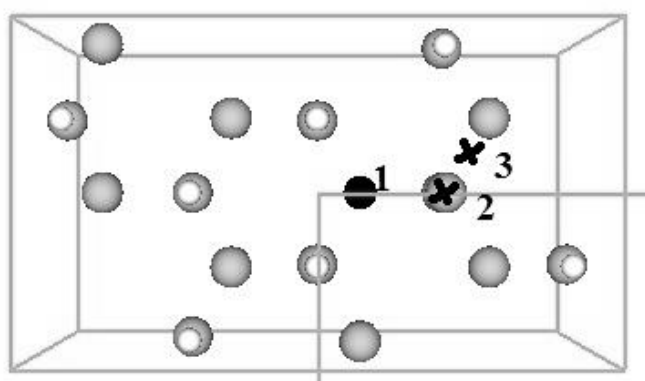


Рис. 4. Модель підходу атома Al до поверхні (0001) Ga плівки GaN над умовною лінією зв'язку між атомами Ga (зверху); зміна повної енергії модельної системи в залежності від відстані атома Al до поверхні (0001) Ga (знизу). Величина енергетичного бар'єру, що долається атомом Al, складає 0,3 атомних одиниць.



Номер позицій атомів	Повна енергія, віднесена до одного атома, ат. од.
1	5,96
2	-5,96
3	-5,83

Рис.5. Позиції мігруючого атома Al по поверхні (0001) Ga та повна енергія модельної системи при міграції.

Досліджувалась також міграція атомів Al на поверхні (0001)Ga із міжвузлової позиції (положення 1) в позицію вакантного вузла Ga (положення 2), і, на кінець, у позицію середини умовної лінії зв'язку між атомами Ga в площині (0001) (положення 3) (рис.5).

Порівнюючи отримані величини енергетичних бар'єрів, які потрібно подолати атому Al, щоб наблизитися до поверхні (0001)Ga на відстань 0,307 Å, стартуючи з відстані 3,07 Å, видно, що найбільші енергетичні затрати приходяться на рух у напрямку атома Ga (0,74 ат. од.), найменші – до позиції середини умовної лінії зв'язку між атомами Ga (0,3 ат. од.).

Гетероепітаксіальне вирощування плівок GaN та твердих розчинів AlGaN на підкладках певних речовин є важливим елементом технології виготовлення монолітних інтегральних пристроїв [11]. І таке вирощування має проблему, пов'язану із розбіжністю параметрів решіток зростаючої плівки та підкладки. Незначна розбіжність параметрів решіток підкладки та зростаючої плівки може не викликати появу в плівці кристалічних дефектів, однак такі гетероструктури вирощуються напруженими.

У залежності від матеріалу підкладки напруження може мати як характер розтягнення так і стиснення, що впливає на енергетику процесу вбудовування у зростаючу плівку AlGaN атомів Al. У зв'язку з цим у даній роботі розглядався вплив деформації плівки GaN на повну енергію модельної атомної системи в конфігурації, коли атом Al наближається до

поверхневого атому Ga та заміщує його. Для цього чотиришарова плівка GaN або стискалася на 10% відносно нормального стану або розтягувалася. Отримані зміни висоти енергетичного бар'єру, який потрібно подолати атому Al, щоб замістити атом Ga, для деформованої плівки GaN у порівнянні з недеформованою (див. Рис. 2) показали, що стискання майже не змінює бар'єр (він збільшується всього на 1,7%), тоді як розтягування плівки збільшує його на 14%. Отримана інформація важлива при виборі гетероепітаксіальних плівкових композицій.

Список використаної літератури

- [1]. A. Sedhain, J.Y. Lin, H.X. Jiang Nature of optical transitions involving cation vacancies and complexes in AlN and AlGaN // Appl. Phys. Lett., 100 (22), 221107 (2012).
- [2]. S. Majety, J. Li, X. K. Cao, R. Dahal, B. N. Pantha, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Epitaxial growth and demonstration of hexagonal BN/Al-GaN p-n junctions for deep ultraviolet photonics // Appl. Phys. Lett., 100 (6), 061121 (2012).
- [3]. T.-H. Hung, S. Krishnamoorthy, M. Esposito, D. N. Nath, P.S. Park and S. Rajan, Interface Charge Engineering at Atomic Layer Deposited (ALD) dielectric/III-Nitride Interfaces // Appl. Phys. Lett., 102, 072105 (2013).
- [4] M. Rigler, M. Zgonik, M. P. Hoffmann, R. Kirste, M. Bobeja, R. Collazo, Z. Sitar and M. Gerhold. Refractive Index of III-metal-polar and N-polar AlGaIn waveguides grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. Lett., 102 (22), 221106 (2013).

[5]. Z. Allam, A. Hamdoune, C. Boudaoud. The electrical properties of InGaN/GaN/AlN MSM photodetector with Au contact electrodes // *Journal of Electron Devices*, 17, pp. 1476-1485 (2013).

[6]. V. Kladko, A. Kuchuk, P. Lytvyn, O. Yefanov, N. Safriuk, A. Belyaev, Y. Mazur, E. A De Cuir Jr, M. E Ware and G. J Salamo. Substrate effects on the strain relaxation in GaN/AlN short-period superlattices // *Nanoscale Research Letters*, 7, 289 (2012).

[7]. V.P. Kladko, A.V. Kuchuk, N.V. Safryuk, V.F. Machulin, P.M. Lytvyn, V.G. Raicheva, A.E. Belyaev, Yu.I. Mazur, E.A. De Cuir Jr, M.E. Ware, M.O. Manasreh and G.J. Salamo. Influence of template type and buffer strain on structural properties of GaN multilayer quantum wells grown by PAMBE, an x-ray study // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 025403 (2011).

[8]. E. C. Neyts, A. Bogaerts. Combining molecular dynamics with Monte Carlo simulations: implementations and applications // *Theor. Chem. Acc.* 132:1320 (2013).

[9]. R.M. Balabai. Electronic properties of functionalized graphene nanoribbons // *Ukr. J. Phys.* 58, 389 (2013).

[10]. S.T. Strite and H. Morkoz. GaN, AlN, and InN: A Review // *Journal of Vacuum Science and Technology*, B10 (4), pp. 1237-1266 (1992).

[11]. M. Rudzieski, R. Kudrawiec, R. Kucharski, R. Dwilicski, W. Strupicski. Properties of MOCVD GaN/AlGaIn heterostructures grown on polar and non-polar bulk GaN substrates // *Physica status solidi (c)*, 10 (3), pp. 302–305 (2013).

Стаття надійшла до редакції 18.01.2015 р.