

УДК 538.971, 544.723.22

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АТОМАРНОГО АЗОТА НА ПОВЕРХНОСТИ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

© 2013 г. К. К. Абгарян<sup>1</sup>, Д. И. Бажанов<sup>2</sup>, И. В. Мутигуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Вычислительный центр им. А.А. Дородницына РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15.03. 2012 г.

Проведено компьютерное моделирование процесса нитридации сапфира, используемого при получении нитридных гетероструктур GaN на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Применялось исследование из первых принципов адгезии атомарного азота на поверхности (0001) сапфира. Была изучена возможность замещения атомов кислорода поверхностного слоя атомами азота. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при различных концентрациях азота наиболее стабильная позиция атомов азота при адсорбции находится над поверхностным атомом кислорода. Проведены расчеты изменения полной энергии системы при замещении поверхностных атомов кислорода атомами азота. Оказалось, что для одиночного адатома азота замещение кислорода энергетически невыгодно, однако при увеличении концентрации азота этот процесс становится энергетически выгодным. Этот результат получен впервые и позволяет улучшить понимание механизма процесса нитридации сапфира на атомном уровне.

DOI: 10.7868/S0207352813010022

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в мире резко возрос интерес к широкозонным полупроводникам ( $\text{AlGaIn}$ , GaN, InN, алмаз и т.д.), которые рассматриваются как перспективные 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 [1].

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 (~16%) и коэффициентов теплового расширения (~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 (~3%), обеспечивает значительное улучшение кристаллической структуры и свойств слоев GaN на сапфире [2]. К наиболее распространенным способам создания тонкой монокристаллической пленки AlN на сапфире относятся нитридизация подложки методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [3] и газофазной эпитаксии [4]. Источником реакционно-активного азота в этих экспериментах часто служит аммиак. В результате нитридации при адсорбции аммиака на поверхности сапфира происходит проникновение атомов азота в подложку и перестройка ее структуры с образованием тонкого слоя нитрида алюминия. Несмотря на то что этот процесс играет определяющую роль в формировании буферного слоя, он слабо изучен теоретически и экспериментально. На основе экспериментальных данных авторами [3, 5], осуществлявшими нитридизацию подложки сапфира (0001) методами МЛЭ и эпитаксии из гидридной паровой фазы, была предложена модель процесса нитридации. Данная модель представляет собой цепочку взаимосвязанных процессов:

- 1) адсорбцию аммиака на поверхность сапфира;
- 2) диссоциацию аммиака, сопровождающуюся десорбцией водорода (в форме молекулярного водорода или молекул воды) и адсорбцией атомарного азота на поверхности;

3) диффузию атомарного азота через слой AlN к фронту реакции и в подложку сапфира;

4) замещение атомов кислорода в структуре сапфира атомами азота;

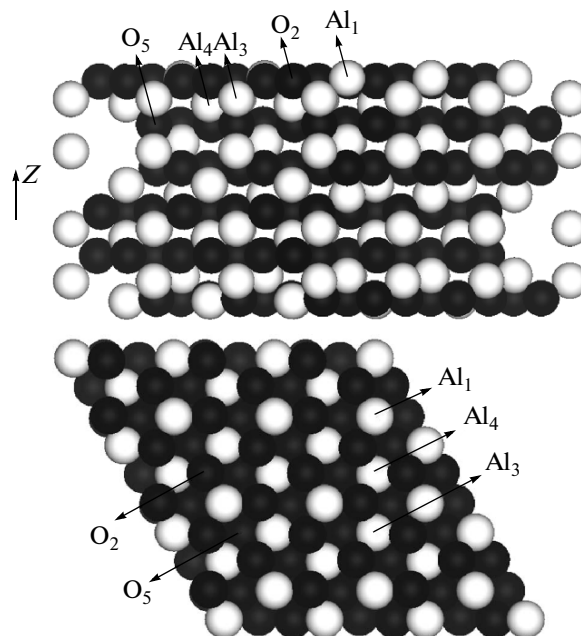
5) диффузию атомов кислорода на поверхность через слой AlN и перестройку структуры  $Al_2O_3$  в структуру AlN.

Для понимания процесса нитридации необходимо знание механизма всех перечисленных этапов на атомном уровне. В данной работе было проведено теоретическое исследование в рамках теории функционала плотности процесса адсорбции атомов азота на поверхности  $Al_2O_3$  (0001). Кроме того, проведен расчет энергии замещения атомов кислорода в поверхностном слое  $Al_2O_3$  (0001) атомами азота с целью изучения возможности такого замещения.

## ТЕОРИЯ

Исследование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов [6]. Для расчетов применялся программный комплекс VASP [7]. 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  $Al_2O_3$ . 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 Монк-



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

хорста–Пака [8]. 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.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

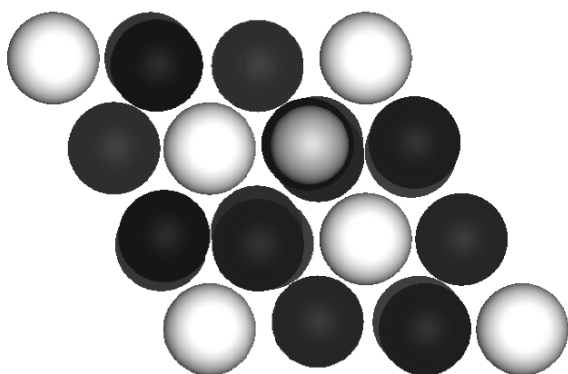
Исходя из геометрических соображений поверхность (0001) сапфира может быть ограничена тремя способами: атомным слоем кислорода, атомным слоем алюминия или двумя атомными слоями алюминия (рис. 1). Согласно экспериментальным данным [9, 10] и расчетам из первых принципов [11, 12], стабильным является второй из перечисленных вариантов – ограничение одним слоем алюминия. В этой связи в работе рассматривалась поверхность сапфира (0001), ограниченная одним слоем алюминия (рис. 1). Следует отметить, что рассчитанная величина релаксации верхнего слоя алюминия, составившая 86% от равновесного расстояния между плоскостями кислорода и алюминия в монокристалле сапфира, близка к значениям, полученным с помощью первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности в других работах: 82% [11] и 90% [13].

Расчитанные значения энергии адсорбции для одиночного атома N

Позиция	$E$ , эВ
Al <sub>1</sub>	-0.90
O <sub>2</sub>	-2.00
Al <sub>3</sub>	-0.22
Al <sub>4</sub>	-0.24
O <sub>5</sub>	-1.57

Таким образом, выбранная схема расчета позволяет корректно описать структуру поверхности сапфира. В результате столь сильной релаксации атом алюминия (рис. 1, Al<sub>1</sub>) опускается почти на один уровень с лежащим ниже атомным слоем кислорода (рис. 1, O<sub>2</sub>): расстояние между слоем алюминия и слоем кислорода составляет всего 0.12 Å.

На поверхности сапфира (0001) адсорбированный атом азота может занять одно из пяти высокосимметричных положений, обозначенных на рис. 1 символами Al<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>, O<sub>5</sub>. Цифровые индексы совпадают с номером атомного слоя, над которым располагается адатом, начиная с первого (поверхностного) слоя алюминия. С учетом вышесказанного позиции Al<sub>1</sub> и O<sub>2</sub> являются позициями над поверхностными атомами, в то время как позиции Al<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub> и O<sub>5</sub> – междуузлиями, расположенными над атомами алюминия и кислорода соответственно. Для описания адсорбции одиночного атома азота на поверхности сапфира нами были выбраны ячейки размерностью (2 × 2) в плоскости XY. За счет периодических граничных условий такой выбор ячейки обеспечивает расстояние между соседними атомами азота порядка 9.5 Å, что позволяет избежать взаимодействия адсорбированных атомов с собственными отражениями, возникающими за счет периодических граничных условий.



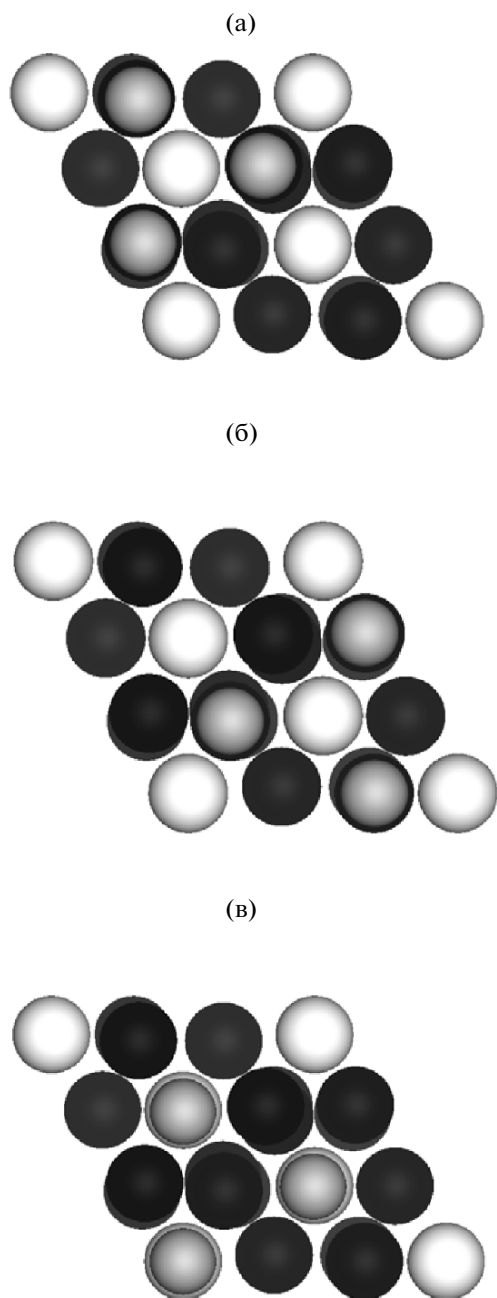
**Рис. 2.** Схематическое изображение поверхности сапфира (0001), ячейка (1 × 1). Адсорбированный азот с концентрацией, соответствующей 1/3 монослоя, расположен в позиции O<sub>2</sub>. Атомы алюминия изображены светлым цветом, атомы кислорода – черным, атомы азота – серым.

Расчетные значения энергии адсорбции для атома азота в указанных выше пяти позициях приведены в таблице. 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 равная -2.00 эВ. Междуузлие над атомом кислорода является менее предпочтительным (энергия адсорбции -1.57 эВ). Наименее энергетически предпочтительными являются междуузлия над подповерхностными атомами алюминия с близкими значениями энергии адсорбции -0.22 и -0.24 эВ. Близость этих двух энергий объясняется тем, что разница высот двух атомов по оси Z, соответствующей оси [0001] кристалла Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляет всего 0.27 Å.

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. Согласно [14], для монослоя на поверхности сапфира (0001) характерна такая концентрация адатомов, при которой один атом адсорбата приходится на один подповерхностный атом кислорода. Соответственно, в случае 1/3 монослоя на три подповерхностных атома кислорода приходится один адатом азота.

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

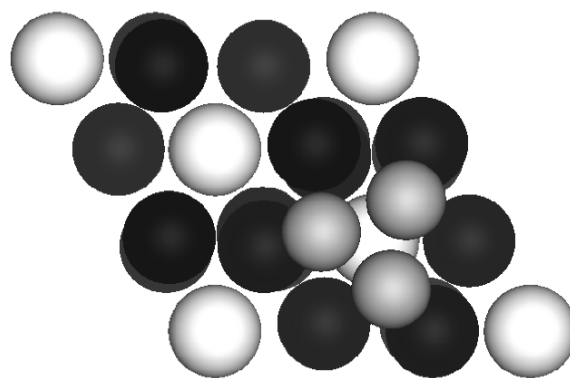
В случае адсорбции азота с концентрацией, соответствующей одному полному монослою, рассмотрены три ситуации: три адатома азота располагаются над тремя позициями O<sub>2</sub> (рис. 3а), над тремя позициями O<sub>5</sub> (рис. 3б) или над позициями Al<sub>1</sub>, Al<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub> (рис. 3в). Для полного монослоя также остается наиболее энергетически выгодной адсорбция в позициях O<sub>2</sub>, энергия адгезии для этого случая составляет -2.12 эВ в расчете на один атом азота. Кроме того, согласно проведенным расчетам, в результате коллективного взаимодействия атомы азота могут смещаться, образуя кластер N<sub>3</sub> в виде равностороннего треугольника, центр которого располагается над позицией Al<sub>1</sub> (рис. 4). Длина стороны треугольника (связи N–N) при этом составила 1.36 Å. Следует отметить, что высота тримера над поверхностью составляет почти 3 Å, а его энергия адсорбции равна -0.02 эВ. Таким образом, полученный результат демонстрирует



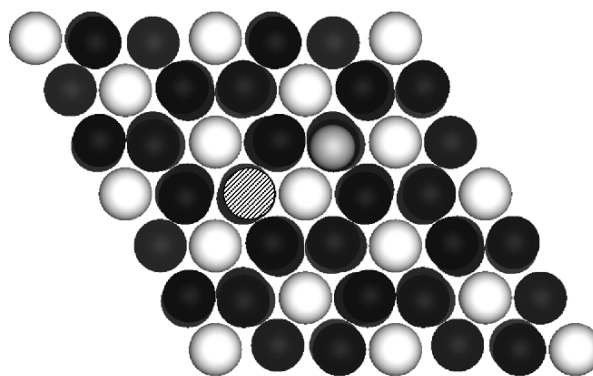
**Рис. 3.** Схематическое изображение поверхности сапфира (0001), ячейка (1 × 1). Адсорбированный азот с концентрацией, соответствующей одному монослою, расположен в позициях: O<sub>2</sub> (а); O<sub>5</sub> (б); Al<sub>1</sub>, Al<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub> (в). Атомы алюминия изображены светлым цветом, атомы кислорода – черным, атомы азота – серым.

рует возможность физической сорбции малых кластеров азота на поверхности сапфира, что должно препятствовать процессу нитридации.

Поскольку предлагаемые в литературе модели [3, 5] нитридации поверхности сапфира предполагают замещение атомами азота атомов кис-



**Рис. 4.** Схематическое изображение поверхности сапфира (0001), ячейка (1 × 1). Адсорбированный азот образует тример N<sub>3</sub>. Атомы алюминия изображены светлым цветом, атомы кислорода – черным, атомы азота – серым.



**Рис. 5.** Схематическое изображение поверхности сапфира (0001), ячейка (2 × 2). Атом азота замещает атом кислорода в подповерхностном слое, замещенный атом кислорода адсорбирован на поверхности сапфира в позиции O<sub>1</sub>. Атомы алюминия изображены светлым цветом, атомы кислорода – черным, атомы азота – серым, адсорбированный атом кислорода заштрихован.

лорода в подложке, нами был исследован процесс возможного замещения одного атома кислорода в подповерхностном слое (слой O<sub>2</sub> 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 × 2). Проведенные расчеты показали, что для одиночного атома азота энергетически невыгодно замещать поверхностный атом кислорода на поверхности сапфира (0001). Это выражается в том, что полная энергия системы в результате замещения увеличивается. На рис. 5 изображен случай, когда замещенный атом кислорода располагается в позиции адсорбции O<sub>2</sub> 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).

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. Следует отметить, что этот процесс имеет аналогию, в частности, при адсорбции атомов углерода достаточно большой концентрации на поверхности железа (001) или (111): за счет коллективного взаимодействия адсорбированных атомов возможно их погружение в подповерхностный слой и образование твердого раствора внедрения [15]. 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 дан-

ной 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.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-08-01263-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лундин В.В., Заварин Е.Е., Бесюлькин А.И. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. Вып. 11. С. 1364.
2. *Morkoç H.* Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Materials Properties Vol. 1–3. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
3. *Yeadon M., Marshall M.T., Hamdani F. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V. 482. P. 99.
4. *Дроздов Ю.Н., Дроздов М.Н., Хрыкин О.И., Шашкин В.И.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2010. № 12. С. 26.
5. *Dwikusuma F., Kuech T.F.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 5656.
6. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953.
7. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
8. *Monkhorst H., Pack J.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
9. *Soares E.A., Van Hove M.A., Walters C.F. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65 P. 195405.
10. *Renaud G.* // Surf. Sci. Rep. 1998. V. 32. P. 1.
11. *Di Felice R., Northrup J.E.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. R16287.
12. *Wang X.-G., Chaka A., Scheffler M.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 3650.
13. *Wallin E., Andersson J.M., Mürger E.P. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 74. P. 125409.
14. *Verdozzi C., Jennison D.R., Schultz P.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 799.
15. *Мутигуллин И.В., Бажанов Д.И., Илюшин А.С.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 3. С. 558.

## Investigation of Atomic Nitrogen Adsorption on $Al_2O_3(0001)$ Surface

K. K. Abgaryan, D. I. Bazhanov, I. V. Mutigullin

Ab initio study of atomic nitrogen adsorption on sapphire (0001) surface and of the possibility of substitution of subsurface oxygen atoms by nitrogen was performed with the aim to investigate theoretically the process of sapphire (0001) surface nitridation. Results obtained in this work show that the most stable position for nitrogen atom adsorption is the position above the subsurface oxygen atom for various nitrogen concentrations. Also the calculations of the change in energy of the system due to substitution of subsurface oxygen atoms with nitrogen atoms are carried out. It was found that for the single nitrogen atom substitution of oxygen atom is not energetically favorable, but with the increase of nitrogen concentration this substitution becomes energetically favorable. This result allows better understanding the nitridation mechanism of sapphire surface on atomic level.