

УДК 538.975:621.315.592

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЕНОК AlN

© 2015 г. К. К. Абгарян<sup>1</sup>, Д. И. Бажанов<sup>2</sup>, И. В. Мутигуллин<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Вычислительный центр РАН им. А. А. Дородницына»,  
ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991, Россия

Тонкие пленки нитрида алюминия часто применяют в качестве буферного слоя при выращивании полупроводниковых многослойных гетероструктур на основе нитрида галлия на кремниевой подложке с целью минимизации напряжений между подложкой и пленкой. Важной задачей является изучение электронных и структурных свойств тонких пленок нитрида алюминия. С помощью первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности проведено теоретическое исследование свойств Al-терминированной поверхности AlN(0001). Осуществлены расчеты поверхностной энергии указанной поверхности при различных значениях деформации растяжения и сжатия. Показано, что при рассмотренных в статье значениях деформации поверхностная энергия уменьшается в случае сжатия ячейки и увеличивается в случае растяжения. Получены значения поверхностной энергии, которые позволили рассчитать значение поверхностного напряжения. В рамках теории эластичности для случая свободного роста рассчитана кривизна поверхности пленки нитрида алюминия для различных значений толщины этой пленки. Установлено, что полученные расчетные значения кривизны близки к известным экспериментальным данным.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, полупроводниковые гетероструктуры, первопринципные расчеты.

### Введение

Одним из важнейших направлений современных высоких технологий является получение многослойных полупроводниковых наноструктур (МПНС) [1] с заданными параметрами и прогнозируемыми свойствами. В последние десятилетия в мире резко возрос интерес к широкозонным материалам (AlGaIn, GaN, SiC, алмаз), которые рассматривают как перспективные полупроводниковые материалы для изготовления новых электронных и оптоэлектронных приборов. Среди материалов этого класса можно выделить нитрид галлия, который обладает уникальными свойствами и является общепризнанным полупроводниковым материалом следующего поколения. К настоящему времени нитрид галлия используют в промышленном производстве светоизлучающих диодов, работающих в областях спектра синего и зеленого свечения.

Сейчас происходит быстрое развитие технологий синтеза структур на основе широкозонных материалов, предназначенных для получения СВЧ-приборов нового качества. Многослойные структу-

ры на основе широкозонных полупроводников потенциально имеют ряд существенных преимуществ при использовании их в качестве материала для производства СВЧ-транзисторов, что позволяет кардинально улучшить параметры как СВЧ-транзисторов, так и интегральных схем. Важным качеством преимуществом нитрида галлия перед другими широкозонными материалами является уже существующее промышленное производство многослойных структур на его основе, что обеспечивает широкие возможности вариации зонной структуры приборов, получение двумерного электронного газа (2DEG) с высокими параметрами.

При выращивании гетероструктур с наноразмерными толщинами слоев принципиально важным является понимание на микроскопическом уровне структуры границ раздела (интерфейсов) и начальной стадии роста. С точки зрения технологического применения наиболее удобным типом подложки для выращивания нитрида галлия является кремний, поскольку это недорогой материал, повсеместно применяемый в микроэлектронике. Кроме того,

Абгарян Каринэ Карленовна<sup>1</sup> — кандидат физ.-мат. наук, зав. сектором, e-mail: kristal83@mail.ru; Бажанов Дмитрий Игоревич<sup>2</sup> — кандидат физ.-мат. наук, e-mail: dmibaz@sols347-5.phys.msu.ru; Мутигуллин Илья Васильевич<sup>1</sup> — старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук, e-mail: mutigul@ccas.ru.

его можно получать в виде пластин большого диаметра. Однако нитрид галлия и кремний имеют существенное различие в коэффициентах термического расширения, что приводит к значительному прогибу МПНС при охлаждении до комнатной температуры и формированию сильных растягивающих напряжений в слое нитрида галлия. Результатом формирования растягивающих напряжений является растрескивание слоя нитрида галлия вдоль направлений  $\{1\bar{1}00\}$ . С целью минимизации напряжений между подложкой и пленкой и совершенствования свойств пленки при выращивании нитрида галлия на кремнии часто применяют буферный слой нитрида алюминия, который, в свою очередь, характеризуется собственными значениями механических напряжений и кривизны поверхности [2]. Таким образом, для понимания процесса формирования МПНС на атомарном уровне становится важным иметь представление об электронных и структурных свойствах получаемых буферных пленок нитрида алюминия на поверхности кремния.

Цель работы — исследование в рамках первопринципного подхода кривизны пленочной структуры AlN в зависимости от ее толщины и остаточного стресса, возникающего при эпитаксиальном росте на подложке Si(111), а также проведение первопринципных расчетов Al-терминированной поверхности AlN(0001).

### Методика расчета

Исследование проводили в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов [3]. Для расчетов применяли программный комплекс VASP [4]. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия было выбрано приближение локальной электронной плотности (ЛЭП). Для релаксации сил, действующих на ионы, использовали метод сопряженных градиентов. Динамическую релаксацию атомов проводили до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0,001 эВ. При этом остаточные силы, действующие на ионы, были меньше 0,1 эВ/нм. Энергию обрезания базиса плоских волн полагали равной 500 эВ. Расчеты электронной структуры осуществляли интегрированием в зоне Бриллюэна с использованием  $k$ -сетки, построенной по методу Монкхорста—Пака [5]. Размерность  $k$ -сетки для моделирования интерфейсов —  $11 \times 11 \times 1$ . Представленные выше значения для перечисленных параметров расчетной схемы были достаточны для обеспечения надежности полученных результатов.

### Результаты и их обсуждение

Прежде всего были рассчитаны равновесные периоды решетки AlN в структуре вюрцита. Полу-

ченные значения периода решетки AlN ( $a = 0,309$  нм,  $c/a = 1,6$ ) хорошо согласуются с экспериментальными значениями ( $a = 0,311$  нм,  $c/a = 1,6$ ) [6]. При этом эффективный период решетки для поверхности Si(111), на которой чаще всего выращивают AlN, составляет  $a'_{\text{Si}} = 0,382$  нм. Таким образом, рассчитанный период решетки AlN на 19 % меньше эффективного периода решетки кремния, что совпадает с экспериментальным значением рассогласования периодов решеток [7]. Столь сильное несоответствие параметров решеток приводит к возникновению в пленке AlN избыточного поверхностного стресса, который играет ключевую роль в деформации пленки и приводит к ее искривлению.

Для моделирования свойств пленки AlN, формируемой на подложке Si(111) рассматривали поверхность Al(0001), образование которой на такой поверхности Si наблюдали экспериментально [7]. В расчетах поверхностной энергии поверхность Al(0001) моделировали с помощью суперячейки размерностью  $(1 \times 1)$  в плоскости XY, состоящей из 9 атомных слоев (5 слоев алюминия и 4 слоя азота). Толщину вакуумного слоя выбирали таким образом, чтобы две поверхности, образованные верхним и нижним атомными слоями (слэб), не взаимодействовали друг с другом из-за периодических граничных условий. Был проведен расчет поверхностной энергии для Al-терминированной поверхности (0001) AlN. Поскольку суперячейка состоит из неравного количества атомов двух типов, расчет поверхностной энергии проводили по формуле для нестехиометричных слэбов [8]:

$$\varepsilon = \frac{E_{\text{slab}}^{\text{N}} - N_{\text{Al}}\mu_{\text{AlN}}^{\text{bulk}} + (N_{\text{Al}} - N_{\text{N}})\mu_{\text{N}}}{2S}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{slab}}^{\text{N}}$  — полная энергия суперячейки,  $N_{\text{Al}}$ ,  $N_{\text{N}}$  — количество атомов алюминия и азота в суперячейке соответственно;  $\mu_{\text{AlN}}^{\text{bulk}}$  — химический потенциал структуры AlN в расчете на пару атомов Al—N;  $\mu_{\text{N}}$  — химический потенциал азота в структуре молекулы  $\text{N}_2$  в расчете на один атом;  $S$  — площадь поверхностной кристаллической ячейки.

Расчетное значение поверхностной энергии поверхности AlN(0001)—Al для равновесного периода решетки AlN составило 5,7 Дж/м<sup>2</sup>, что хорошо согласуется с результатом первопринципного расчета, проведенного авторами работы [9], где было получено значение 5,68 Дж/м<sup>2</sup>.

Деформацию решетки моделировали с помощью изменения периода решетки поверхностной элементарной ячейки AlN: -2 %, -1 %, 0, +1 %, +2 %. Рассчитанные значения поверхностной энергии приведены ниже.

Изменение параметра решетки, %	Поверхностная энергия $S$ , Дж/м <sup>2</sup>
-2	5,57
-1	5,63
0	5,70
1	5,74
2	5,75

Эти значения позволяют определить поверхностное напряжение (стресс) по формуле

$$g = \varepsilon + \frac{d\varepsilon}{de}, \quad (2)$$

где  $e$  — деформация поверхности. Рассчитанное значение производной  $d\varepsilon/de$  составило 5,59 Дж/м<sup>2</sup>. Таким образом, значение поверхностного напряжения, рассчитанное по формуле (2), составило 11,29 Дж/м<sup>2</sup>.

Рассчитанное значение поверхностного напряжения пленки позволяет провести сравнительный анализ кривизны пленочной структуры AlN в зависимости от ее толщины и остаточного стресса, возникающего при эпитаксиальном росте на подложке Si(111) в рамках классической теории (3).

Для оценки кривизны пленки в зависимости от ее толщины и остаточного стресса использовали следующее соотношение, полученное в рамках теории эластичности:

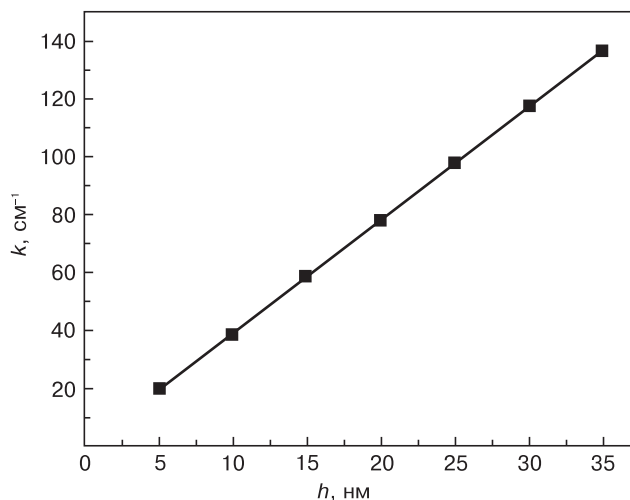
$$g^f = \frac{E_s h_s^2 k}{6 h_f (1 - \nu)}, \quad (3)$$

где индексами «f» и «s» обозначены параметры пленки и подложки соответственно;  $g^f$  — остаточный стресс в пленке;  $h_f$ ,  $h_s$  — толщина пленки и подложки соответственно;  $E_s$ ,  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки;  $k$  — кривизна пленки.

При этом предполагали, что толщина пленки мала по сравнению с толщиной подложки ( $h_f \ll h_s$ ) и что в пленке отсутствуют какие-либо объемные дефекты ( $g = \text{const}$ ). На рисунке представлена зависимость кривизны  $k$  поверхности пленки от ее толщины  $h_f$  при свободном росте AlN на подложке кремния AlN/Si. При построении этой зависимости использовали следующие параметры AlN, согласно экспериментальным данным:  $h_s = 200$  нм,  $E = 308$  ГПа ( $T = 300$  К),  $\nu = 0,287$ . Рассчитанные значения кривизны пленки AlN близки к экспериментально наблюдавшимся значениям кривизны тонких пленок AlN, выращенных на подложке кремния [10].

### Заключение

С помощью первопринципных расчетов исследована зависимость поверхностной энергии поверхности AlN(0001)—Al от поверхностной деформации. Показано, что деформация сжатия поверхностных ячеек приводит к уменьшению поверхностной энергии AlN(0001)—Al, в то время как деформация растяжения — к увеличению поверхностной энергии. Полученные значения поверхностной энергии по-



Зависимость кривизны пленки AlN от толщины пленки для случая свободного роста AlN  
AlN film curvature as a function of film thickness for free AlN growth

зволили оценить поверхностное напряжение тонкой пленки AlN в случае свободного роста. В рамках теории эластичности проведена оценка кривизны пленки AlN на подложке кремния в зависимости от толщины пленки AlN для случая свободного роста.

### Библиографический список

1. Абгарян, К. К. Применение оптимизационных методов для моделирования многослойных полупроводниковых наносистем / К. К. Абгарян // Тр. Ин-та системного анализа Рос. акад. наук. Динамика неоднородных систем. – 2010. – Т. 53(3).
2. Meng, W. J. Growth of aluminum nitride thin films on Si(111) and Si(001): Structural characteristics and development of intrinsic stress / W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, L. E. Rehn, P. M. Baldo // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 75. – P. 3446–3456.
3. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // Phys. Rev. – 1994. – V. 50, N 24. – P. 17953–17979.
4. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 11169–11186.
5. Monkhorst, H. Special points for Brillouin-zone integrations / H. Monkhorst, J. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. – P. 5188.
6. Kukushkin, S. A. Substrates for epitaxy of gallium nitride: new materials and techniques / S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, V. N. Bessolov, B. K. Medvedev, V. K. Nevolin, K. A. Tcarik // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2008. – V. 17. – P. 1–32.
7. Litvinov, D. Transmission electron microscopy investigation of AlN growth on Si(111) / D. Litvinov, D. Gerthsen, R. Vöhringer, D. Z. Hu, D. M. Schaadt // J. Cryst. Growth. – 2012. – V. 338. – P. 283–290.
8. Batoryev, I. Ab initio calculations on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface / I. Batoryev, A. Alavi, M. W. Finnis // Faraday Discuss. – 1999. – V. 114. – P. 33–43.
9. Holec, D. Surface energies of AlN allotropes from first principles / D. Holec, P. H. Mayrhofer // Scripta Materialia. – 2012. – V. 67. – P. 760–762.
10. Zhu, D. Low-cost high-efficiency GaN LED on large-area Si substrate / D. Zhu, C. J. Humphreys // Proc. CS MANTECH Conf. – New Orleans (Louisiana, USA), 2013. – P. 269–272.

Статья написана по материалам междисциплинарного научно-практического семинара «Математическое моделирование в материаловедении электронных наноструктур», проведенного в ВЦ РАН имени А. А. Дородницына.

Статья поступила в редакцию 30 января 2015 г.

## Theoretical Investigation of Electronic and Structural Properties of AlN Thin Films

**Karine Karlenovna Abgaryan**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Phys.– Math.), Head of the Section (kristal83@mail.ru); **Dmitriy Igorevich Bazhanov**<sup>2</sup> — Cand. Sci. (Phys.– Math.) (dmibaz@sols347–5.phys.msu.ru); **Ilya Vasylovich Mutigullin**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Phys.– Math.), Senior Researcher (mutigul@ccas.ru).

<sup>1</sup>*Institution of Russian Academy of Sciences  
Dorodnicyn Computing Centre of RAS,  
40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University  
1 Leninskiye Gory, Moscow 119991, Russia*

**Abstract.** Study of the electronic and structural properties of AlN thin films is an important problem because these films are widely used as buffer layers for GaN-based semiconductor heterostructures growth on Si substrates. In this paper we performed a theoretical investigation of the properties of Al-terminated AlN(0001) surface in the framework of density functional theory. Ab initio calculations allowed us to study the impact of in-plane lattice strain on the surface energy of this surface. We show that the presence of the compressive strain leads to a decrease of the AlN(0001) surface energy while tensile strain increases the surface energy of this surface. Surface energy values allowed us to calculate the stress value of the surface under investigation. Also we calculated the curvature of the AlN surface as a function of film thickness for free growth. The resultant curvature values are in a good agreement with known experimental results.

**Key words:** thin films, semiconductor heterostructures, first principles calculations.

## References

1. Abgaryan K. K. *Primenenie optimizatsionnykh metodov dlya modelirovaniya mnogoslownykh poluprovodnikovyykh nanosis-*

*tem.* Trudy Instituta sistemnogo analiza Rossiyskoy akademii nauk. Dinamika neodnorodnykh sistem. 2010, vol. 53(3). (In Russ.)

2. Meng W. J., Sell J. A., Perry T. A., Rehn L. E., Baldo P. M. Growth of aluminum nitride thin films on Si(111) and Si(001): Structural characteristics and development of intrinsic stress. *J. Appl. Phys.* 1994, vol. 75, pp. 3446–3456.

3. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1994, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979.

4. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996, vol. 54, pp. 11169–11186.

5. Monkhorst H., Pack J. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1976, vol. 13, pp. 5188.

6. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Bessolov V. N., Medvedev B. K., Nevolin V. K., Tcarik K. A. Substrates for epitaxy of gallium nitride: new materials and techniques. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008, vol. 17, pp. 1–32.

7. Litvinov D., Gerthsen D., Vöhringer R., Hu D. Z., Schadt D. M. Transmission electron microscopy investigation of AlN growth on Si(111). *J. Crystal Growth.* 2012, vol. 338, pp. 283–290.

8. Batyrev I., Alavi A., Finnis M. W. Ab initio calculations on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface. *Faraday Discuss.* 1999, vol. 114, pp. 33–43.

9. Holec D., Mayrhofer P. H. Surface energies of AlN allotropes from first principles. *Scripta Materialia.* 2012, vol. 67, pp. 760–762.

10. Zhu D., Humphreys C. J. Low-cost high-efficiency GaN LED on large-area Si substrate. Proceedings of CS MANTECH Conf. New Orleans (Louisiana, USA), 2013. P. 269–272.

**Acknowledgements.** *The article was written based on an interdisciplinary scientific and practical seminar «Mathematical Modeling in Materials electronic nanostructures», held in the Institution of Russian Academy of Sciences Dorodnicyn Computing Centre of RAS.*

*Received January 30, 2015*