

# Оценка точности расчета свойств поверхности GaN(0001) с использованием эмпирических потенциалов межатомного взаимодействия

А. С. Минкин<sup>1,a</sup>, А. А. Книжник<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>2</sup> ООО "Кинтех Лаб", 123298, Москва, 3-я Хорошевская ул., д. 12

E-mail: <sup>a</sup>amink@mail.ru

Исследование механизмов эпитаксиального роста нитрида галлия требует изучения свойств поверхности на основе компьютерного моделирования. Важным этапом моделирования диффузионных процессов на поверхности нитрида галлия является вычисление энергии адсорбционных центров, соответствующих стационарным и седловым точкам на поверхности потенциальной энергии. Для вычисления энергий адсорбции и барьеров диффузии адатомов на поверхности GaN использованы теория функционала электронной плотности и эмпирические потенциалы межатомного взаимодействия. Определены положения адатомов Ga и N на Ga-терминированной поверхности GaN(0001), соответствующие минимальным значениям энергии. Для ускорения расчетов межатомного взаимодействия и расчетной схемы минимизации энергии были использованы графические процессоры. Проведено сравнение основных результатов с DFT расчетами для соответствующих структур. Показано, что потенциалы Стиллинджера-Вебера и Терсоффа с существующими на данный момент наборами параметров неправильно воспроизводят позиции адатомов Ga и N на поверхности GaN(0001), соответствующие минимальным значениям энергии. Для более точного расчета энергий связи и барьеров диффузии адатомов на поверхности GaN требуется дополнительный подбор параметров существующих эмпирических потенциалов.

Ключевые слова: GaN, транзисторы с высокой подвижностью электронов, энергии связи, барьеры диффузии, теория функционала плотности, эмпирические потенциалы межатомного взаимодействия, потенциал Терсоффа, потенциал Стиллинджера-Вебера, GPGPU, OpenCL.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-29-01291.

Расчеты выполнены с использованием вычислительных мощностей НИЦ «Курчатовский институт» (<http://computing.kiae.ru/>).

© 2016 Александр Сергеевич Минкин, Андрей Александрович Книжник

## 1. Введение

Нитрид галлия – перспективный материал для создания оптоэлектронных приборов и разработки компонентной базы силовой и СВЧ-электроники [Nakamura, 2000]. Основным элементом соответствующих приборов выступают транзисторы с высокой подвижностью электронов (HEMT – high electron mobility transistor). В связи с отсутствием в природе нитридов элементов III-группы, основным этапом процесса создания HEMT-транзистора является применение различных технологий роста гетероструктур, таких, как молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE) и осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD). В настоящее время достигнут существенный прогресс в экспериментальных исследованиях механизмов роста структур гетероструктур AlGaN. Тем не менее, необходимо более глубокое понимания фундаментальных механизмов гомо- и гетероэпитаксии для оптимизации процессов роста и технологий создания HEMT-транзисторов на основе GaN [Ishii, Miyake, Aisaka, 2002; Zhou, Murdick, ..., 2006]. Для достижения данной цели, наряду с экспериментом, в исследованиях механизмов роста гетероструктур AlGaN широко используется математическое моделирование [Suzuki, Togashi, ..., 2009]. Эпитаксиальный рост гетероструктур AlGaN происходит на уровне отдельных атомов, под влиянием процессов адсорбции, десорбции и диффузии адатомов на поверхности, что делает перспективным применение методов атомистического моделирования для исследования этих процессов.

Компьютерное моделирование основных стадий процесса роста обычно производится с использованием методов квантовой химии [Marx, Hutter, 2000], в частности, теории функционала плотности (DFT). Однако данная группа методов требует больших объемов вычислений и позволяет моделировать лишь небольшие по числу атомов системы. Для моделирования систем, содержащих сотни тысяч атомов, а также их статистических ансамблей [Allen, Tildesley, 1990], предпочтение оказывается классическим моделям с использованием эмпирических потенциалов межатомного взаимодействия [Sutmann, 2002]. Теоретическое исследование процессов роста, а также образования и динамики дефектов в реальных образцах нитрида галлия, содержащих миллионы атомов, возможно лишь с использованием параллельных алгоритмов, реализующих методы классической молекулярной динамики [Frenkel, Smit, 2002] и Монте-Карло [Kotrла, 1996]. Различные варианты метода Монте-Карло позволяют смоделировать процессы на больших временах [Russo, Sander, Smereka, 2004], однако требуют задания набора микроскопических входных параметров, в частности, величины барьеров диффузии адатомов. Значения этих параметров не могут быть получены с использованием метода Монте-Карло, но могут быть определены из расчетов методами квантовой химии или молекулярной динамики для конкретных конфигураций системы при температуре 0K [Харламов, Трушин, ..., 2008].

Для того чтобы говорить о стабильной структуре нитрида галлия, на поверхности потенциальной энергии должны существовать минимумы, соответствующие некоторым позициям адатомов над поверхностью GaN(0001). Энергии адсорбции, в этом случае, определяют наиболее предпочтительные позиции атомов на поверхности, а барьеры диффузии могут быть найдены как максимальное изменение энергии при переходе между позициями, соответствующими локальным минимумам потенциальной энергии.

Целью настоящей работы является вычисление энергий адсорбции адатомов Ga и N в заданных стационарных и седловых точках на Ga-терминированной поверхности GaN(0001) на основе методов DFT, а также сравнение с результатом, полученным на основе молекулярной динамики с использованием существующих на данный момент параметризаций многочастичных потенциалов Терсоффа [Nord, Albe, ..., 2003] и Стиллинджера-Вебера [Bere, Serra, 2006].

Атомистическое моделирование реальных систем требует значительных объемов вычислений. Для решения данной проблемы алгоритмы вычисления эмпирических потенциалов взаимодействия [Minkin, Teslyuk, ..., 2015] реализованы для расчетов на системах, содержащих

центральные и графические процессоры, с использованием технологии OpenCL, позволяющей работать с устройствами различных архитектур.

## 2. Теоретические основы

Процессы, происходящие в твердых телах, определяются движением и взаимодействием огромного числа атомов. Атомистическое моделирование основывается на математическом описании взаимодействия между ними, точность которого определяет успех решения конкретной задачи и адекватность предсказаний на основе результатов моделирования.

Моделирование классическими методами основано на вычислении потенциальной функции, определяющей зависимость потенциальной энергии системы из  $N$  атомов от их координат. Данный подход используется для моделирования больших систем атомов и основан на эмпирическом знании потенциалов их взаимодействия. Для адекватного описания физических свойств металлов, ковалентных кристаллов и ионно-ковалентных кристаллов, таких как, AlN и GaN используются многочастичные потенциалы взаимодействия, например, потенциалы Терсоффа и Стиллинджера-Вебера. Данный подход к моделированию является приближением, так как, в действительности, атомы представляют собой квантовые объекты, а их взаимодействие осуществляется через электроны, вклад которых в уравнения классической механики не учитывается, что приводит к необходимости использования квантово-механического описания.

В основе квантово-механического подхода лежит уравнение Шредингера, описывающее свойства взаимодействующих частиц через волновую функцию. Динамика квантовой системы описывается гамильтонианом  $H$ , определяемым энергией взаимодействия ядер и электронов. Однако, для многоэлектронной системы точное решение уравнения Шредингера невозможно, и для исследования системы требуется вводить различные упрощения, суть которых состоит в использовании одноэлектронного приближения. Но даже в этом случае решение уравнения Шредингера для многоэлектронных систем представляет весьма сложную задачу и требует большого объема трудоемких вычислений, время которых растет с увеличением количества атомов, как  $N^5$ - $N^7$ .

Альтернативным подходом для описания электронной структуры основного состояния является теория функционала плотности, позволяющая свести многочастичную задачу взаимодействующих электронов к одночастичной задаче с эффективным потенциалом. Тем самым, вместо рассмотрения волновой функции многих переменных, все аспекты электронной структуры полностью определяются плотностью электронного заряда. Данный подход в отличие от эмпирических потенциалов все же учитывает вклад электронов и требует существенно меньшего объема вычислений по сравнению с решением уравнения Шредингера (время расчета зависит от числа атомов как  $N^2$ - $N^3$ ).

В данной работе для вычисления энергии адсорбции адатомов на поверхности GaN(0001) используется теория функционала плотности и эмпирические потенциалы взаимодействия. Под энергией адсорбции адатома  $A$ , в этом случае, понимается

$$E_{ads}(eV/A) = E_{slab+A} - E_{slab} - E_A,$$

где  $E_{slab+A}$  – энергии структуры с присоединенным атомом  $A$ ,  $E_{slab}$  – энергия чистой поверхности GaN(0001),  $E_A$  – энергия спин-поляризованного атома  $A$ .

В расчетах с использованием эмпирических потенциалов межатомного взаимодействия энергия адсорбции вычисляется в предположении  $E_A=0$ :

$$E_{ads}(eV/A) = E_{slab+A} - E_{slab}$$

## 3. Методика вычисления и программная реализация

В данной работе для вычисления энергий адсорбции и барьеров диффузии на идеальной поверхности GaN(0001) используется теория функционала электронной плотности в приближе-

нии GGA. Волновые функции валентных электронов раскладываются по базису плоских волн с максимальной энергией 500 эВ. Влияние остовных электронов описывается при помощи метода спроектированных присоединенных волн (PAW). Для атома Ga 3d электроны в явном виде рассматриваются как валентные электроны. Интегрирование зоны Бриллюэна в обратном пространстве осуществляется при помощи (2x2x1) *k*-точек сетки для поверхностной ячейки (4x4). В связи с тем, что при квантовохимическом моделировании на основе кластерных расчетов зонная структура твердого тела описывается не вполне корректно и возникает большое количество электронных поверхностных состояний, вычисления производятся для периодической модели поверхности.

Расчеты на основе DFT проводились с использованием программного пакета VASP 5.4.1.05Feb16, реализованного с поддержкой GPU на основе технологии CUDA для графических процессоров NVidia. Задание начальных конфигураций атомов, а также управляющих параметров производилось с использованием пакета ASE [Bahn, 2002], реализующего интерфейс к программному комплексу VASP на языке Python.

Расчеты методом молекулярной динамики производились с использованием существующих параметризаций потенциалов Терсоффа и Стиллинджера-Вебера.

#### 4. Результаты расчетов

Рассмотрим результаты вычислений энергий адсорбции, соответствующие характерным стационарным и седловым точкам на поверхности потенциальной энергии GaN. На рис. 1 обозначены характерные положения адатомов Ga и N:

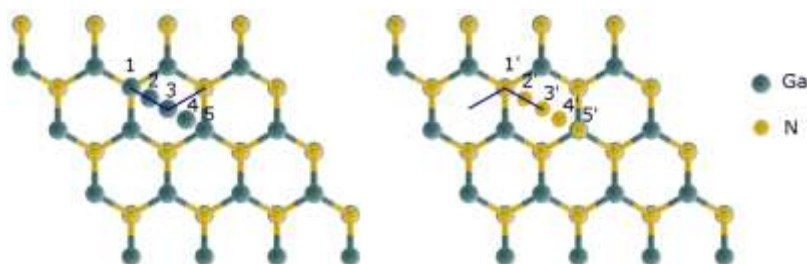


Рис. 1. Характерные положения адатомов Ga и N, соответствующие локальным минимумам (1,1',3,3') и седловым точкам (2,2',4,4') на поверхности потенциальной энергии

Энергии адсорбции атомов Ga и N на поверхности GaN(0001), вычисленные относительно атомарного состояния с учетом  $E_{Ga} = -0.222$  и  $E_{N} = -2.998$ , после релаксации в направлении *z* для адсорбционных центров, изображенных на рис. 1, приведены в табл. 1:

Табл. 1. Энергии адсорбции адатомов Ga и N на поверхности GaN

Центр \ метод вычисления	DFT	Терсофф	Стиллинджер-Вебер
Ga/hcpN (1)	<b>-5.488 eV</b>	-3.022 eV	-0.643 eV
Ga/bridgeGa (2)	-4.702 eV	-3.177 eV	-0.586 eV
Ga/fcc (3)	-4.768 eV	<b>-3.508 eV</b>	-0.552 eV
Ga/bridgeN (4)	-4.262 eV	-3.508 eV	-0.519 eV
Ga/hcpGa (5)	-3.945 eV	-2.218 eV	<b>-0.655 eV</b>
N/hcpN (1')	-6.737 eV	<b>-3.329 eV</b>	-2.467 eV
N/bridgeGa (2')	-0.327 eV	-3.279 eV	-2.250 eV
N/fcc (3')	<b>-7.311 eV</b>	-2.725 eV	<b>-2.506 eV</b>
N/bridgeN (4')	-5.518 eV	-2.724 eV	-1.826 eV

N/hcpGa	(5')	-4.425 eV	-2.243 eV	-2.170 eV
---------	------	-----------	-----------	-----------

Согласно вычислениям DFT, наиболее предпочтительным центром адсорбции атома Ga на поверхности GaN(0001) является hcpN, в то время как атом N предпочитает центр fcc. Барьер диффузии для атома Ga равен 0.786, а для N 0.983, что соответствует пути с минимальной энергией перехода между соответствующими центрами (рис. 1). Эмпирические потенциалы взаимодействия воспроизводят значения энергии и предпочтительные центры адсорбции не в соответствии или частично не в соответствии с DFT расчетами со значительной погрешностью в значениях энергии адсорбции.

## 7. Заключение

Теория функционала плотности может быть успешно использована для расчета энергии небольших по числу атомов систем, в то время как для систем, содержащих миллионы атомов, предпочтение отдается эмпирическим потенциалам взаимодействия. В данной работе исследовалась возможность адекватной оценки поверхностных свойств GaN с помощью эмпирических потенциалов. Анализ показал, что эмпирические потенциалы Терсоффа и Стиллинджера-Вебера не позволяют воспроизвести объемные и поверхностные свойства систем на основе единого набора параметров, что приводит к погрешности в вычислениях энергий адсорбции и барьеров диффузии. Для моделирования диффузионных процессов на поверхности GaN существующие параметризации указанных потенциалов нуждаются в дополнительной подгонке.

## Список литературы

- Nakamura S.* The Blue Laser Diodes // 2nd Ed., Springer-Verlag. — 2000.
- Ishii A., Miyake D., Aisaka T.* First-Principles Calculation of the Epitaxial Growth of GaN(0001) // Jpn. J. Appl. Phys. — 2002. — Vol. 41, No. 4B. — P. L842.
- Zhou X.W., Murdick D.A., Gillespie B., Wadley H.N.G.* Atomic assembly during GaN film growth: Molecular dynamics simulations // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 045337.
- Suzuki H., Togashi R., Murakami H., Kumagai Y., Koukitu A.* Ab initio calculation for an initial growth process of GaN on (0001) and (000) surfaces by vapor phase epitaxy // Phys. Status Solidi C. — 2009. — Vol. 6, No. S2. — S301–S304. doi:10.1002/pssc.200880805.
- Marx D., Hutter J.* Modern methods and algorithms of quantum chemistry // Ed. by J. Grotendorst. Juelich: John von Neumann Institute for Computing. — 2000. — Vol. 1. — P. 301.
- Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids // Oxford University Press. — 1990.
- Sutmann G.* Classical molecular dynamics. In: Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems. From Theory to Algorithms (Eds. J. Grotendorst, et al.) // Juelich: NIC. — 2002. — Vol. 10. — P. 211–254.
- Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation // San Diego: Academic Press. — 2002.
- Kotrla M.* Numerical simulations in the theory of crystal growth // Comput. Phys. Commun. — 1996. — Vol. 97. — P. 82.
- Russo G., Sander L.M., Smereka P.* Quasicontinuum Monte Carlo: A method for surface growth simulations // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69. — P. 121406.
- Харламов В.С., Трушин Ю.В., Журкин Е.Е., Лубов М.Н., Пецольдт Й.* Исследование методом молекулярной динамики адатомов Si и C и кластеров SiC на поверхности кремния // Журнал технической физики. — 2008. — Т. 78, вып. 11. — С. 104–118.
- Kharlamov V.S., Trushin Yu.V., Zhurkin E.E. et al.* Issledovanie metodom molekulyarnoj dinamiki adatomov Si i C i klasterov SiC na poverkhnosti kremniya // Journal of Technical Physics. — 2008. — Vol. 78, Issue 11. — P. 104–118 (in Russian).

- Minkin A.S., Teslyuk A.B., Knizhnik A.A., Potapkin B.V.* GPGPU performance evaluation of some basic molecular dynamics algorithms // Proceedings of the 2015 International Conference on High Performance Computing and Simulation. — 2015. — art. No. 7237104. — P. 629–634.
- Bahn S.R., Jacobsen K.W.* An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code // Comput. Sci. Eng. — 2002. — Vol. 4. — P. 56–66.
- Nord J., Albe K., Erhart P., Nordlund K.* Modelling of compound semiconductors: Analytical bond-order potential for gallium, nitrogen and gallium nitride // J. Phys.: Condens. Matter. — 2003. — Vol. 15. — P. 5649.
- Bere A., Serra A.* On the atomic structures, mobility and interactions of extended defects in GaN: dislocations, tilt and twin boundaries // Phil. Mag. 86. — 2006. — P. 2159–2192.

## **The accuracy of empirical many-body potentials for evaluation of surface properties of GaN(0001)**

**A. S. Minkin<sup>1,a</sup>, A. A. Knizhnik<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>National Research Center “Kurchatov Institute”, 1, Kurchatov Sq., Moscow, 123182, Russia

<sup>2</sup>Kintech Lab Ltd, 12, 3rd Khoroshevskaya str., Moscow, 123298, Russia

E-mail: <sup>a</sup>amink@mail.ru

Investigation of mechanisms of gallium nitride epitaxial growth requires a study of the surface properties by means of computer modeling. An important step in the simulation of diffusion processes on the surface of gallium nitride is the calculation of adsorption centers of energy corresponding to the stationary and saddle points on the potential surface. Empirical many-body potentials with density functional theory were used to calculate the binding energies for various adatoms on the GaN(0001) surface. The minimum energy positions for Ga and N adatoms on the Ga-terminated GaN(0001) surface were identified. Parallel GPGPU computing was performed for the acceleration of empirical potentials and the algorithms of energy minimization. The basic results were compared with DFT calculations for the same structures. It was shown that Stillinger-Weber and Tersoff empirical potentials with existing nowadays set of parameters do not reproduce correctly the minimum energy positions of adatoms on GaN(0001) surface. Additional potential fitting is required to reproduce binding energies and diffusion barriers for GaN(0001) surface.

**Keywords:** GaN, HEMT, binding energies, diffusion barriers, density functional theory, empirical interatomic potentials, Tersoff potential, Stillinger-Weber potential, GPGPU, OpenCL.

This work is partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant no. 15-29-01291).

The reported study was done using computational resources of MCC NRC “Kurchatov Institute” (<http://computing.kiae.ru/>).

© 2016 Alexander S. Minkin, Andrey A. Knizhnik