ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 442-445

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 442-445

УДК 535.37

ISSN 1729-4428

Г.О. Сукач[1], В.В. Кидалов[2], А.С. Ревенко[2]

Про один механізм конвертації поверхневих шарів GaAs у GaN у результаті нітридизації

[1]Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій
[2]Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, Бердянськ 71100, Україна.

У роботі представлено аналіз механізму конвертації поверхневих шарів підкладки GaAs у сполуку GaN у результаті нітридизації. Розглянуто вплив технологічних умов нітридизації (температури підкладки GaAs і потоку атомів азоту, що падають на підкладку) на параметри тонких плівок GaN, що формуються на поверхні GaAs. Запропоновано математичну модель, що описує дифузію атомів азоту всередину підкладки GaAs та їх взаємодію з атомами підґратки миш'яку.

Ключові слова: механізм kick-out, нітридизація, GaN/GaAs.

Стаття поступила до редакції 09.02.2006; прийнята до друку 15.06.2006.

Вступ

Прогрес у фізиці та технології нітридних сполук за останні два десятиліття був пов'язаний, в основному, з одержанням ефективних світловипромінюючих приладів видимого й ультрафіолетового діапазонів. Для реалізації цих приладів необхідно було вирощувати шари нітриду галію з досить високою структурною досконалістю на ґратко–неузгоджених підкладках. Один з методів подолання цієї проблеми - вирощування низькотемпературного буферного шару GaN на підкладці GaAs (метод нітридизації [1]). Шари GaN, вирощені методом молекулярно - пучкової епітаксії на буферних шарах GaN, отриманих методом нітридизації, мають кубічну модифікацію і високу кристалографічну та структурну досконалість [2].

Аналіз літературних даних [3] і результатів наших експериментів [4,5] свідчить про досить широкий розкид параметрів шарів GaN, отриманих у результаті нітридизації (товщина, стехіометрія, структурна досконалість, оптичні властивості тощо), що зумовлено розходженням параметрів процесу нітридизації (температури підкладки GaAs і потоку атомів азоту падаючих на підкладку), виду джерела атомарного азоту (азот, аміак, діметилгідразін) і фізичних властивостей самої підкладки.

З метою оптимізації технологічних умов нітридизації GaAs у даній роботі запропонована математична модель одного із механізмів опису процесу нітридизації.

I. Модель нітридизації

Насамперед, при складанні математичної моделі необхідно визначитися з переважними механізмами процесу нітридизації. Вивчення подібних структур [1,6] дає незаперечні підстави для прийняття моделі дифузії атомів азоту всередину підкладки GaAs по механізму kick-out. Сутність механізму: атоми азоту дифундують по міжвузлям і здатні витісняти миш'як у міжвузля та зайняти його місце в підґратці миш'яку – пряма реакція. В свою чергу, міжвузлові атоми миш'яку витісняють атоми азоту з вузлів у міжвузля - зворотна реакція. Застосовність саме механізму дифузії типу kick-out для дифузії атомів азоту в арсеніді галію обґрунтована в роботах [6,7].

У випадку процесу конвертації матеріалу підкладки GaAs у сполуку GaN математична модель повинна відображати наступні фактори: 1) дифузію атомів азоту по міжвузлям, зумовлену градієнтом концентрації азоту в GaAs; 2) взаємодію активованого азоту з атомами миш'яку (пряма і зворотна реакція kick-out); 3) дифузію миш'яку з об'єму кристалу до поверхні.

Другий пункт передбачає розподіл атомів миш'яку й азоту по двох станах – атоми азоту в міжвузлях (N_i,) і вузлах підґратки миш'яку (N_s), атоми миш'яку в міжвузлях (As_i) і у вузлах власної підґратки (As_s). Таким чином, математична модель повинна містити, як мінімум, чотири невідомих для опису профілів розподілу кожного з зазначених станів атомів. При створенні математичної моделі дифузії по механізму kick-out у класичні рівняння

Фіка входять додаткові складові, що описують процес взаємодії атомів, що дифундують, і атомів матеріалу підкладки. У загальному вигляді рівняння залежності концентрації однієї з компонентів від часу і координати (наприклад, – атомів азоту в міжвузлях) може бути представлено в такий спосіб:

$$\frac{\partial C_{N_s}^{\text{пр}}}{\partial t} = K_2 C_{As_i}^{\text{р}} \left(C_{N_i}^{\text{пр}} - C_{N_s}^{\text{пр}} C_{As_i}^{\text{пр}} \right), \qquad (1)$$

де $C_{N_s}^{\text{пр}}$, $C_{N_i}^{\text{пр}}$ – приведені концентрації вузлових і міжвузлових атомів азоту, $C_{As_i}^{\text{р}}$, $C_{As_i}^{\text{пр}}$ - рівноважна і приведена концентрація міжвузлових атомів миш'яку відповідно (приведена концентрація дорівнює відношенню «миттєвої» концентрації до рівноважної), K_2 – коефіцієнт зворотної реакції по механізму kick-out: $N_s + As_i \rightarrow N_i + As$ [9]. Для міжвузлової компоненти азоту рівняння матиме вигляд:

$$\frac{\partial C_{N_i}^{\text{пр}}}{\partial t} \quad \frac{N_i^{\text{р}}}{N_s^{\text{р}}} = \left(D'_{N_i} \frac{\partial^2 C_{N_i}^{\text{пр}}}{\partial x^2} - \frac{\partial C_{N_s}^{\text{пр}}}{\partial t} \right), \qquad (2)$$

де D'_{N_i} – приведений коефіцієнт дифузії, який дорівнює добуткові коефіцієнта дифузії на відношення $\frac{C_{N_i}^{\text{р}}}{C_{N_s}^{\text{р}}}$ ($C_{N_i}^{\text{р}}$, $C_{N_s}^{\text{р}}$ – рівноважна концентрація міжвузлових і вузлових атомів азоту відповідно). Відзначимо, що положення атома азоту у вузлі підґратки миш'яку вважається нерухомим, що і визначає відмінності в рівняннях 1 і 2. Аналогічним чином записується рівняння для міжвузлового миш'яку.

Використання приведених коефіцієнтів дозволяє при певних обмеженнях звести систему рівнянь до одного з залежним від концентрації ефективним коефіцієнтом дифузії:

$$\frac{\partial C_{N_s}^{\text{пр}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} C_{N_s}^{\text{пр}} \right). \qquad (3)$$

Однак, представлений вид рівнянь може бути застосований тільки за умови виконання «локальної» рівноваги, яка встановлюється в системі з часом, що можливо при виборі концентрації вузлових атомів миш'яку за константу. Така ситуація припустима при значеннях концентрації атомів азоту в районі 10^{19}см$^{-3}$ [7].

У нашому ж випадку відбувається конвертація поверхневих шарів підкладки GaAs у сполуку GaN, що не дає підстав повною мірою користуватися спрощеннями, зумовленими виконанням умови встановлення локальної рівноваги. Така ситуація обумовлює визначення більшого числа параметрів при описі системи.

Значення для коефіцієнтів прямої ($N_i + As \rightarrow N_s + As_i$) і зворотної ($N_s + As_i \rightarrow N_i + As$) реакцій по механізму kick-out оцінені на підставі даних роботи [6-8] за методикою, викладеною в роботі [9]. Ефективні коефіцієнти дифузії миш'яку й азоту в арсеніді галію представлені в [6,7]. Рівняння (1) з урахуванням перерахованих коефіцієнтів може бути записане в такій формі:

$$\frac{\partial C_{N_s}}{\partial t} = K_1 C_{As} C_{N_i} - K_2 C_{N_s} C_{As_i}. \qquad (4)$$

При концентраціях азоту, що дифундує, на рівні 10^{19}см$^{-3}$ рівняння (4) може бути представлено у вигляді

$$\frac{\partial C_{N_s}}{\partial t} = K_1 C_{N_i} - K_2 C_{N_s} C_{As_i}. \qquad (5)$$

При цьому рівняння для міжвузлового азоту приймає вигляд

$$\frac{\partial C_{N_i}}{\partial t} = D_N^{\text{эфф}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_{N_i} - \frac{\partial C_{N_s}}{\partial t} \qquad (6)$$

Аналогічним чином записується рівняння для міжвузлового миш'яку. Як необхідний компонент моделі виступає якісна і кількісна оцінка потоку «витиснутого» миш'яку на поверхню та його подальша десорбція. Очевидно, що кількість атомів міжвузлового миш'яку As_i, що утворюється за одну секунду, пропорційна величині $\frac{\partial C_{N_s}}{\partial t}$.

Один з основних аспектів моделювання процесу конвертації GaAs у GaN в нашому випадку є необхідність в оцінці змін ефективних коефіцієнтів дифузії азоту і миш'яку в процесі зміни процентного співвідношення вузлового миш'яку й азоту. Для побудови подібної моделі необхідно знання коефіцієнтів дифузії азоту та миш'яку в GaN. Оцінка коефіцієнта дифузії азоту в GaN може бути проведена на підставі робіт [10, 11], де визначені значення міграційних бар'єрів, зокрема для атомів азоту при дифузії по міжвузлям у GaN.

Надлишок міжвузлового миш'яку приводить до того, що його концентрації достатньо для підтримки рівня зворотної реакції $N_s + As_i \rightarrow N_i + As$. При цьому має місце формування сполуки GaN_xAs_{1-x} (x ≈0.9÷0.95). Короткочасний нагрів у вакуумі (без атмосфери азоту) при температурі в районі 700-750 ^{0}C сприяє виходу «залишкового» миш'яку на поверхню і його подальшій десорбції, у результаті чого значення x стає практично рівним 1, що підтверджується також зникненням у спектрах фотолюмінісценції отриманої структури смуги при 2.5 еВ, що зв'язується з наявністю миш'яку в GaN [8].

На рис. 1 представлені теоретично розраховані та експериментально виміряні профілі азоту і миш'яку, після нітридизації підкладки GaAs при температурі 500 ^{0}C протягом 1 години. Видно добре узгодження теоретичних кривих з експериментальними даними профілів розподілу по глибині. У приповерхній області товщиною порядку 200 Å спостерігається «сходинка» концентраційного профілю миш'яку (утвориться потрійна сполука GaN_xAs_{1-x} у поверхневій області). Це зв'язано з недостатньою швидкістю десорбції миш'яку з приповерхнього шару в газову фазу. Внаслідок цього має місце накопичування міжвузлових атомів миш'яку (As_i) у приповерхній області, що призводить до істотного посилення інтенсивності зворотної реакції механізму kick-out і значною мірою перешкоджає

впровадженню азоту в підґратку миш'яку. Досить гарний збіг теоретичних і експериментальних профілів розподілу атомів по глибині дозволяє говорити про відповідність запропонованої математичної моделі основним процесам, що відбуваються в поверхневому шарі підкладки GaAs.

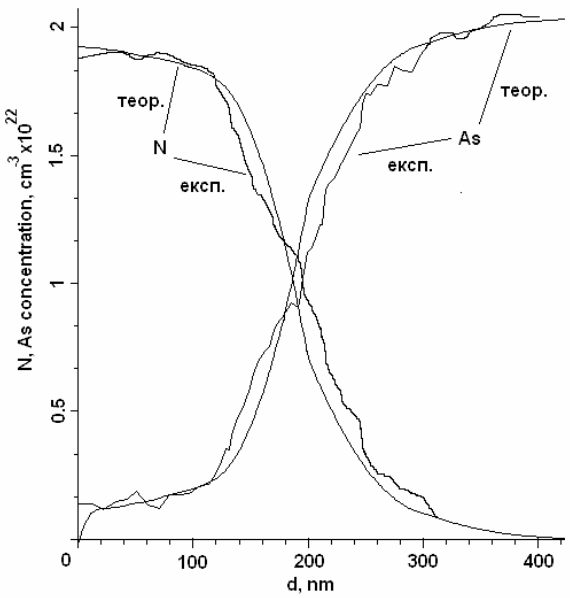

Рис. 1. Теоретичні та експериментальні концентраційні профілі структури GaN_xAs_{1-x}/GaAs після першого етапу нітридизації.

З метою активізації десорбції міжвузлового миш'яку на другому етапі нітридизації температура короткочасно (на протязі 10 хв) підвищувалася до 800 ^{0}C с одночасним припиненням подачі азоту, що в сукупності з підвищенням вакууму (10^{-6} Па) приводило до активної десорбції атомів As_i і, як наслідок, до вбудовування атомів азоту у вузли, і формуванню, таким чином, плівки GaN на підкладці GaAs.

На рис. 2 представлені теоретично розраховані та експериментально виміряні профілі азоту і миш'яку в приповерхневому шарі підкладки після короткочасного нагрівання у вакуумі. Очевидне зникнення «сходинки» як в теоретичних, так і в експериментальних кривих, що підтверджує дієвість запропонованої математичної моделі опису процесів, пов'язаних з нітридизацією підкладки GaAs.

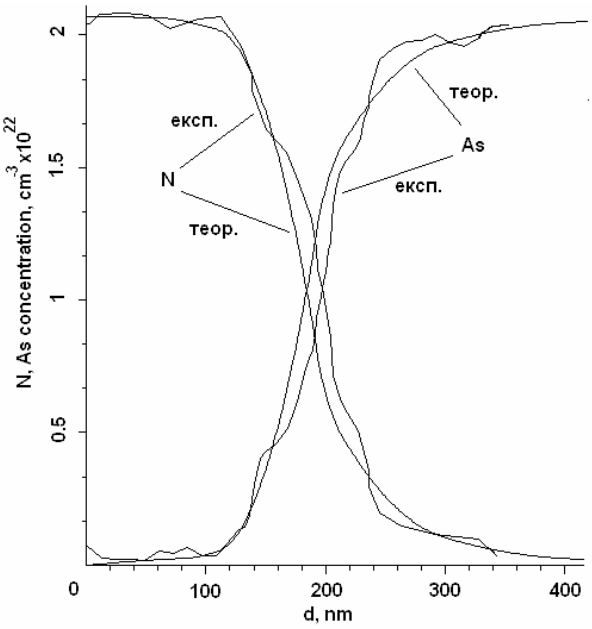

Рис. 2. Теоретичні та експериментальні концентраційні профілі структури GaN/GaAs після другого етапу нітридизації.

Висновки

У роботі представлена математична модель процесу нітридизації підкладки GaAs, що призводить до конвертації поверхневих шарів GaAs у сполуку GaN. Проаналізовано технологічні аспекти нітридизації, їхній вплив на концентраційні профілі структур GaN/GaAs. З'ясовано ступінь відповідності теоретичних і експериментальних профілів розподілу атомів As_i та N_s.

Сукач Г.О. – доктор фіз.-мат. наук, професор, проректор з наукової роботи;
Кідалов В.В. – кандидат фіз.-мат. наук, завідувач кафедри фізики;
Евенко А.С. – ст. викладач кафедри фізики.

[1] I. Aksenov, Y. Nakada, and H. Okumura. Nitridation of GaAs (001) Surface Studied by Auger Electron Spectroscopy // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(4B), pp. 2510-2520 (1999).
[2] M. Calamiotou. Single-crystal hexagonal and cubic GaN growth directly on vicinal (001) GaAs substrates by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, **76**, pp. 2580 (2000).
[3] I. Aksenov, Y. Nakada, H. Okumura. Auger electron spectroscopy studies of nitridation of the GaAs(001) surface // *J. Appl. Phys.*, **84**(6), pp. 3159-3166 (2000).
[4] V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.S. Revenko, A.D. Bayda. Properties of cubic GaN films obtained by nitridation of porous GaAs (001) // *Phys Stat. Sol. (a)*, **202**, pp. 1668-1672 (2001).
[5] V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.O. Petukhov, A.S. Revenko, E.P. Potapenko. Photoluminescent and structural properties of GaN thin films obtained by radical – beam guttering epitaxy on porous GaAs(001) // *Journal of Luminescence*, **102-103,** pp. 712-714 (2003).

[6] G. Bösker, N.A. Stolwijk, J.V. Thordson, U. Södervall, T.G. Andersson. Diffusion of Nitrogen from a Buried Doping Layer in Gallium Arsenide Revealing the Prominent Role of As Interstitials // *Phys. Rev. Lett.*, **81**(16), pp. 3433-3446 (1998).
[7] N.A. Stolwijk, G. Bosker, J.V. Thordson, U. Sodervall, T.G. Andersson, Ch. Jager, W. Jager. Self-diffusion on the arsenic sublattice in GaAs investigated by the broadening of buried nitrogen doping layers // *Physica B*, **273-274**, pp. 685-688 (1999).
[8] F. Tsatsulnikov, I.L. Krestnikov, W.V. Lundin, A.V. Sakharov, A.P. Kartashova, A.S. Usikov, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, A. Strittmatter, A. Hoffmann, D. Bimberg, I.P. Soshnikov, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, A. Plau. Formation of GaAsN nanoinsertions in a GaN matrix by metal-organic chemical vapour deposition // *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, pp. 766-769 (2000).
[9] H. Bracht, N.A. Stolwijk, and H. Mehrer. Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions // *Phys. Rev. B.*, **52**(23), pp. 16542-16560 (1995).
[10] Peter Zapoly, Ravindra Pandeyy, and Julian D. Galez, An interatomic potential study of the properties of gallium nitride // *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, pp. 9517-9525 (1997).
[11] S. Limpijumnong and C.G. Van de Walle. Diffusivity of native defects in GaN // *Phys. Rev. B.*, **69**(3)**,** pp. 35207-1-11 (2004).

G.A. Sukach[1], V.V. Kidalov[2], A.S. Revenko[2]

About Process of Convertation of GaAs Top Layer into GaN at Nitrtidation

[1]*State University of Information and Communication Technologies, 7, Solomyanska str., Kyiv, 03110,*
[2]*Berdyansk State Pedagogical University, 4, Shmidt str., Berdyansk, 71100, Ukraine*

We have studied the converting mechanism of GaAs top layer into GaN at nitridation. The influence of technological condition of nitridation (temperature of GaAs substrate, flow of nitrogen atoms etc.) on parameters of forming GaN thin films are considering. Mathematic model of converting process including nitrogen interaction with As sublattice are presented in the article.