

06;11;12

Модификация GaAs ионами N_2^+ средних энергий

© Ю.С. Гордеев, В.В. Брызгалов, Б.Н. Макаренко, В.М. Микушкин, С.Г. Конников,
П.Н. Брунков, В.М. Устинов, А.Е. Жуков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 ноября 2002 г.)

Методом оже-электронной спектроскопии исследована модификация GaAs под действием пучка смеси ионов N_2^+ и Ar^+ с энергией 2500 eV. Установлено, что большая часть имплантированных атомов азота химически взаимодействует с матрицей, замещая в ней атомы мышьяка. В результате образуется слой однофазного твердого раствора $GaAs_{1-x}N_x$ ($x = 6\%$) толщиной несколько нанометров. Примесь фазы GaN не наблюдается. В слое и на его поверхности присутствуют атомы вытесненного мышьяка и азота, не вступившего в реакцию с матрицей. Первые объединяются в сегрегат, а вторые — в молекулы.

В последние годы возрос интерес к получению твердых растворов $GaAs_{1-x}N_x$ и их использованию в электронике и оптоэлектронике. Возможность изменять ширину запрещенной зоны варьированием содержания азота делает этот материал чрезвычайно перспективным для управления параметрами люминесценции в наногетероструктурах $InAs/GaAs_{1-x}N_x$ с квантовыми точками, которые используются для создания длинноволновых инжекционных лазеров [1,2 и ссылки в них]. Применение дополнительного (третьего) слоя $GaAs_{1-x}N_x$ с шириной запрещенной зоны ~ 1 eV в структуре $GaAs/Ga_{0.5}In_{0.5}P$ могло бы повысить эффективность тандемного солнечного элемента [3]. Большой интерес к твердому раствору $GaAs_{1-x}N_x$ вызывается предполагаемой возможностью при определенной концентрации азота ($x \sim 20\%$) согласовать решетки этого материала и основного материала электроники — кремния. Таким образом, можно было бы совместить A_3B_5 — электронику с кремниевой [4,5]. Однако решение задачи получения твердых растворов $GaAs_{1-x}N_x$ для развития указанных направлений тормозится трудностями введения азота в количестве более 2–3% [2,4,5] и фазовой нестабильностью этого материала, особенно при более значительном содержании азота [6,7]. Все наиболее успешные попытки получения растворов $GaAs_{1-x}N_x$ связаны с использованием технологий молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ/*MBE*) или технологии *MOCVD* (Metal-organic chemical vapor deposition) в сочетании с потоками активированного азота высокочастотных или плазменных источников, содержащих атомы, радикалы и ускоренные ионы азота (plasma assisted *MBE/MOCVD*) [1–10]. Однофазные растворы с содержанием азота до $x = 1.5$ –3% получены многими группами исследователей [2–5] (1993–2001 гг.). В работах [8,9,10] сообщалось о получении материалов с максимальным содержанием азота соответственно $x = 15\%$ (1997 г.), 5,6% (2000 г.) и 8% (2002 г.). Максимальное значение $x = 20\%$ азота было получено в работе [6], однако материал не был однофазным. Интересны попытки решения проблемы не в ростовом процессе, а путем нитридации чистых

пленок GaAs пучками молекулярных и атомных ионов азота низких и средних энергий (0.5–3 keV) [11,12]. Авторам работы [12] удалось имплантировать до 29% азота в слой GaAs толщиной несколько нанометров. Однако в обеих работах практически весь имплантированный азот образовывал фазу GaN. В настоящей работе предпринято исследование процессов модификации GaAs при бомбардировке этого материала смесью ионов N_2^+ и Ar^+ с энергией 2500 eV. Целью исследования было выяснение возможности получения нанопленок твердого раствора $GaAs_{1-x}N_x$ с небольшой концентрацией азота в специфическом имплантационном процессе, в котором реализуется дополнительное каскадное перемешивание модифицируемого слоя тяжелыми ионами инертного аргона. Предполагалось, что дополнительное воздействие может не только стимулировать химическую реакцию внедренного азота, но и сместить ее динамическое равновесие в сторону однофазного раствора. Последнее предположение основано на том, что формирование отдельных химических фаз затруднено в условиях сильного каскадного перемешивания атомов и слабой при комнатной температуре диффузии. Необходимо отметить, что однофазные растворы $GaAs_{1-x}N_x$ даже с незначительным содержанием азота представляют большой интерес, поскольку именно в области концентраций азота до $x = 5\%$ происходит наиболее резкое уменьшение ширины запрещенной зоны. Так, по данным эксперимента [8], при последовательном увеличении количества азота от $x = 0$ до 5, 10 и 15% ширина запрещенной зоны раствора уменьшается от 1.45 eV до приблизительно 1.1, 1.05 и 1.02 eV.

В качестве опытного материала использовалась пленка GaAs (100) толщиной несколько десятков нанометров, которая была выращена методом МПЭ [1]. Образец был помещен в высоковакуумную ($P \sim 10^{-10}$ Torr) камеру электронного спектрометра LHS-11 с полусферическим энергоанализатором. Поверхность пленки при комнатной температуре многократно подвергалась бомбардировке смесью ионов N_2^+ и Ar^+ с энергией 2500 eV. В перерывах между сеансами травления измерялись

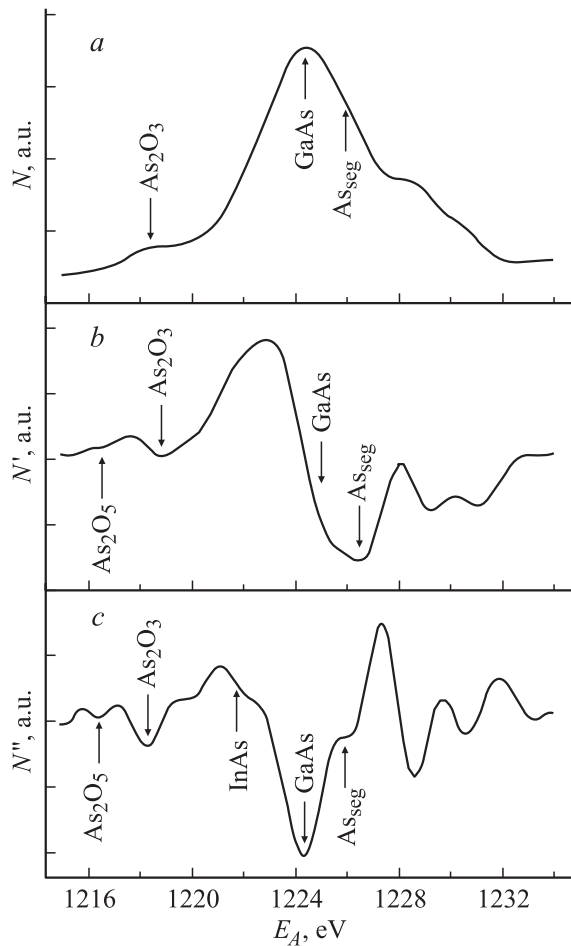


Рис. 1. Оже-спектр As *LMM* (a), его первая (b) и вторая (c) производные. Стрелками отмечены положения оже-линий мышьяка в различных химических состояниях.

оже-спектры элементов C, N, O, Ga, As. Растриванный ионный пучок облучал поверхность, заведомо большую той, из которой собирались оже-электроны. Благодаря распылению элементов образца ионами аргона его поверхность была полностью очищена от слоя собственных оксидов и углеродных примесей. Многократное чередование измерений оже-спектров с ионной бомбардировкой позволило установить факт достижения динамического равновесия процессов имплантации и распыления, исключить процесс оксидообразования под электронным пучком при длительных экспозициях и в результате суммирования получить спектры, характеризующиеся очень малыми погрешностями. Это сделало возможным не только определить элементный состав модифицированного слоя, но и детально проанализировать положение и форму оже-линий, установить химическое состояние элементов облученного слоя.

На рис. 1–3 приведены оже-спектры мышьяка As $L_3M_{45}M_{45}$, галлия Ga $L_3M_{45}M_{45}$ и азота N $KL_{23}L_{23}$. Спектры измерены в режиме с постоянным относительным разрешением ($\Delta E/E = \text{const}$). Энергия первич-

ных электронов $E_0 = 3000 \text{ eV}$ была достаточной для измерения спектров всех элементов без перенастройки электронного пучка. Положение линий скорректировано на одинаковую для всех спектров величину статической зарядки, вызванную пучком первичных электронов и связанную с низкой проводимостью образца. Для коррекции положения линий было использовано известное значение энергии оже-электрона Ga *LMM* (1066.2 eV) для поверхности GaAs, полученной сколом или химическим травлением [13]. При этом энергия оже-электрона As *LMM* (1224.5 eV) автоматически совпала с величиной для поверхности GaAs, полученной сколом [13]. Указанные значения оказались близкими к величинам энергий Ga *LMM* (1065.5 eV) и As *LMM* (1224 eV), недавно полученным *in situ* как для свежеприготовленной эпитаксиальной пленки GaAs (001), так и для той же пленки на ранней стадии ее нитридации „активированным“

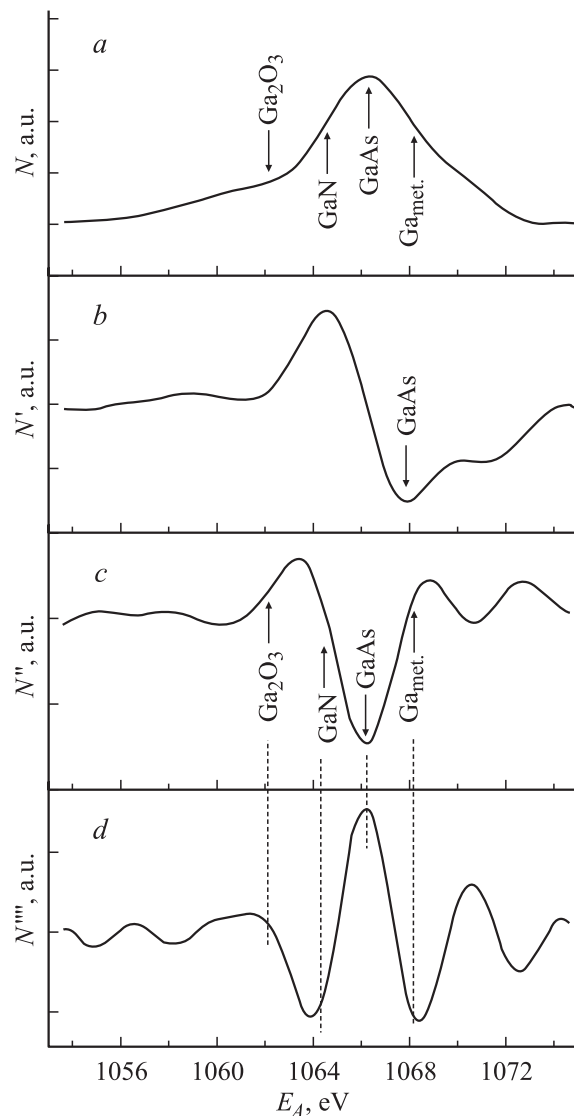


Рис. 2. Оже-спектр Ga *LMM* (a), а его первая (b), вторая (c) и четвертая (d) производные. Стрелками отмечены положения оже-линий галлия в различных химических состояниях.

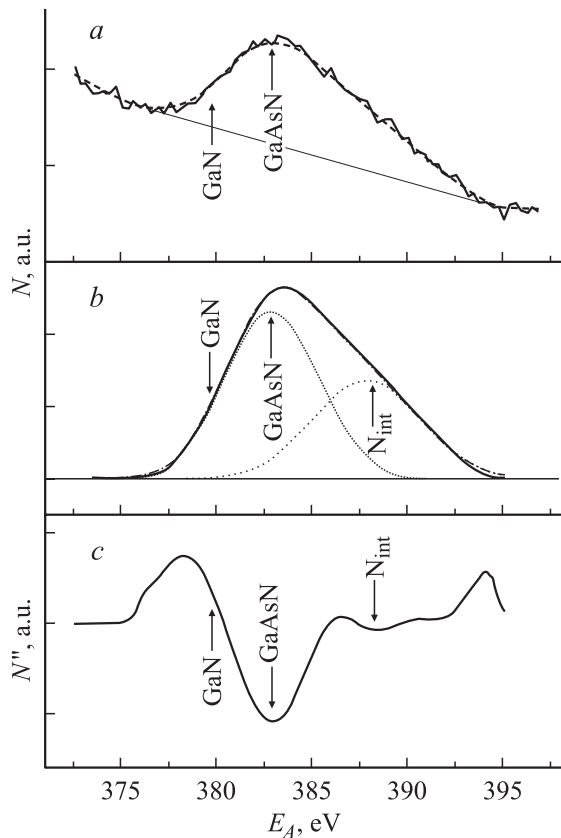


Рис. 3. Исходный оже-спектр N KVV (a), тот же спектр без фона (b) и вторая производная спектра (c).

азотом радиочастотного источника [14]. Содержание азота и других элементов в атомных процентах оценивалось по относительным интенсивностям соответствующих оже-линий с учетом коэффициентов элементной чувствительности. Интенсивность линии определялась по первой производной спектра как величина „peak-to-peak“. Были использованы известные коэффициенты [15] для прибора, работающего в аналогичном режиме постоянного относительного энергетического разрешения. Обоснованность применения этих коэффициентов была подтверждена получением примерно 50%-го содержания Ga и As. Одним из результатов работы является установление факта имплантации в приповерхностный слой GaAs около 5% атомов азота. Введение небольшого количества азота в стационарном имплантационно-распылительном процессе было предусмотрено специально с целью понижения фазовой нестабильности формируемого твердого раствора. Малое содержание азота в образце было обеспечено большой долей аргона в ионном пучке. Предполагалось также, что малое количество азота практически не изменит энергетического положения оже-линий элементов исходной решетки, что сделает анализ химического состояния модифицированного слоя более строгим.

Очевидно, что при столкновении с поверхностью все молекулярные ионы азота диссоциируют и независимые атомные частицы внедряются в приповерхностную область на глубину несколько нанометров прежде, чем полностью растрачивают свою кинетическую энергию. В конце этого процесса атомы азота могут не только оказаться в междоузлиях матрицы, но и вступить в химическую реакцию, заместив в матрице мышьяк. Температура матрицы в таком процессе образования химической связи едва ли играет большую роль, поскольку каждый имплантируемый атом азота в ходе замедления (а также уже замедленный атом при ускорении вследствие вовлечения в каскад вторичных ионов) обладает достаточной и избыточной энергией для такой реакции. И действительно, в работе обнаружено, что в процессе имплантации атомы азота замещают в матрице атомы мышьяка. Об этом свидетельствует оже-спектр As LMM (рис. 1). Для выявления вклада малоинтенсивных особенностей на рис. 1 помимо исходного („истинного“) спектра приведены его первая и вторая производные. В спектре As LMM помимо основной линии GaAs (1224.5 eV) наблюдается дополнительная линия As_{seg} (1226.0 eV), интенсивность которой примерно на порядок меньше интенсивности основной линии. Положение этой линии близко к энергии перехода As LMM (1225.3 eV), полученной усреднением ряда данных для массивного мышьяка [13]. Это позволяет сделать вывод о наблюдении мышьякового сегрегата на поверхности и в объеме модифицированного слоя. По-видимому, большая часть сегрегата формируется на поверхности в результате диффузии вытесненных атомов мышьяка. Об этом свидетельствует малоинтенсивная линия оксида мышьяка As_2O_3 (1218.8 eV) [13], который в данном эксперименте может образовываться только на поверхности в результате электронно-стимулированного окисления мышьякового сегрегата с участием кислородосодержащих молекул остаточной атмосферы. Количество наблюдаемого сегрегата примерно соответствует количеству имплантированного азота, что подтверждает вывод о замещении мышьяка азотом.

Вступивший в реакцию с элементами матрицы азот может образовывать твердый раствор $GaAs_{1-x}N_x$, фазу GaN, смесь этих двух фаз на фоне исходной фазы GaAs или смесь фаз GaN и GaAs в результате распада тройного раствора. Приведенный ниже анализ оже-спектров галлия и азота позволяет сделать вывод об образовании однофазного твердого раствора $GaAs_{1-x}N_x$. Так, в исходном спектре галлия Ga LMM (рис. 2, a), а также в его производных до четвертого и даже шестого порядка включительно (рис. 2, b-d) наблюдается только одно состояние — GaAs (1066.2 eV), которое в действительности является состоянием однофазного твердого раствора $GaAs_{1-x}N_x$ с незначительным содержанием азота ($x < 0.05$). В области линии Ga LMM (1062.7 eV [14]), соответствующей фазе GaN, никакой особенности не видно. Учитывая очень низкий уровень спектрального шума, но не очень удачное расположение

линии GaN в непосредственной близости от линии GaAs, можно заключить, что доля галлия в фазе GaN не превышает 5–10%. Эта оценка сделана на основе анализа модельных спектров с искусственно заданным известным вкладом фазы GaN. В спектре отсутствуют также признаки металлического галлия (1068.2 eV [13]) и его оксида Ga₂O₃ (1061.9–1062.8 eV [13]). Все это свидетельствует о том, что, несмотря на каскадное перемешивание и аморфизацию материала, галлий не изменяет своего химического состояния, оставаясь в узлах решетки GaAs (*N*).

Прямое доказательство практически полного отсутствия фазы GaN следует из спектра азота. На рис. 3 помимо исходного спектра N KVV приведены спектр за вычетом фона и его первая производная. В спектре доминирует линия N KVV (383 eV), соответствующая твердому раствору GaAs_{1-x}N_x с малым содержанием азота. Энергия этого перехода (383 eV) была получена в работе [14] при исследовании начального этапа нитридации поверхности GaAs „активным“ азотом высокочастотного источника. Выделить в спектре даже ничтожный вклад фазы GaN по известному положению линии N KVV (379.6 eV [14]) массивного GaN довольно затруднительно. Максимальное содержание этой фазы, оцениваемое по величине спектрального шума, не превышает 1–3%.

В высокоэнергетической части спектра азота наблюдается еще одна линия азота неизвестного происхождения. Однозначность разложения спектра на две линии определяется наличием высокоэнергетического плеча в исходном спектре (рис. 1, *a*) и второго минимума в дифференциальном (рис. 1, *c*). Соответствующая неизвестной линии энергия оже-электрона N KVV на 5.4 eV больше энергии оже-электрона из GaAs_{1-x}N_x и на 8.6 eV больше энергии оже-электрона из GaN. Столь большие энергетические сдвиги трудно отнести к какому-либо другому состоянию азота, химически связанному с атомами матрицы, поскольку они значительно превосходят обычные химические сдвиги. Неизвестная линия, по видимому, относится к молекулярному азоту в объеме или на поверхности модифицированного слоя. Для такого предположения имеются следующие основания. В работе [12] при имплантации азота в GaAs помимо основной N1s рентгено-фотоэлектронной линии GaN (энергия связи 1s-электрона $E_b = 397.4$ eV) наблюдалась дополнительная линия ($E_b = 403.8$ eV), отстоящая от основной на 6.4 eV и полностью исчезающая при незначительном нагреве образца (300°C). Очень низкая энергия активации соответствующего этой линии объекта, а также исследования NEXAFS спектров позволили авторам приписать эту линию молекулярному азоту. Легко показать, что дополнительная высокоэнергетическая оже-линия из настоящей работы соответствует дополнительной фотоэлектронной линии более глубокого состояния молекулярного азота из работы [12]. В самом деле, энергия оже-электрона равна разности начального (*i*: вакансия в 1s-оболочке) и конечного

(*f*: две вакансии в 2p-валентной оболочке) состояний: $E_A = E_i - E_f = E_b - E(L_{23}L_{23})$. Увеличение энергии связи на 6.4 eV при переходе от GaN к N₂ приводит к такому же увеличению энергии оже-электрона. Недостающие 2.2 eV могут быть набраны в результате уменьшения энергии конечного состояния, обусловленного увеличением энергии внеатомной релаксации. Интересно отметить, что ни в работе [12], ни в настоящей работе не обнаружены линии атомарного азота. Очевидно, это связано с высокой вероятностью столкновения атомов азота друг с другом в процессе каскадного перемешивания и с экзотермическим характером реакции образования молекулы. Относительные интенсивности наблюдаемых оже-линий азота (твердого раствора и молекулярного азота) равны 60 и 40% (рис. 3). Учитывая общее количество имплантированного азота (5%), можно сделать вывод о том, что элементный состав модифицированного слоя определяется формулой GaAs_{1-x}N_x ($x = 0.05 \cdot 0.6/0.5 = 0.06$).

Необходимо отметить, что исследованный модифицированный слой должен быть в значительной мере аморфизован аргоновой составляющей ионного пучка. Поэтому в рассуждениях про состояния решетки твердого раствора имеются в виду ближний порядок и характер химических связей. Однако можно ожидать, что кратковременный отжиг приведет к восстановлению дальнего порядка и к удалению сегрегированного мышьяка и молекулярного азота. Таким образом, в настоящей работе показано, что бомбардировка GaAs смесью низкоэнергетических ионов N₂⁺ и Ar⁺ приводит к формированию слоя однофазного твердого раствора GaAs_{1-x}N_x ($x = 0.06$) толщиной несколько нанометров с небольшим количеством мышьякового сегрегата и молекулярного азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“ и в части диагностики квантовых структур программы МНТП России „Физика твердотельных наноструктур“ (проект № 97-3-005), а также российско-украинской программы „Наноструктуры“ (проект № 2000-1D).

Список литературы

- [1] Ustinov V.M., Zhukov A.E. // *Semicond. Sci. Technol.* 2000. Vol. 15. P. R41–R54.
- [2] Жуков А.Е., Семенова Е.С., Устинов В.М., Е.Р. Вебер // *ЖТФ.* 2001. Т. 71. С. 59–64.
- [3] Kurtz S.R., Mayers D., Olsen J.M. // *Proc. 26th IEEE Photovoltaics Spec. Conf.* New York, 1997. P. 875.
- [4] Weyers M., Sato M. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62. P. 1396–1398.
- [5] Sato M. // *J. Cryst. Growth.* 1994. Vol. 145. P. 99–103.
- [6] Orton J.W., Lacklison D.E., Baba-Ali N. et al. // *J. Electron Mater.* 1995. Vol. 24. P. 263–268.
- [7] Foxon C.T., Cheng T.S., Novikov S.V. et al. // *J. Cryst. Growth.* 1995. Vol. 150. P. 892–896.

- [8] *Bi W.G., Tu C.W.* // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 1608–1610.
- [9] *Toivonen J., Hakkarainen T., Sopanen M., Lipsanen H.* // J. Cryst. Growth. 2000. Vol. 221. P. 456–460.
- [10] *Moody B.F., Barletta P.T., El-Masry N.A.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 2475–2477.
- [11] *De Louise L.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 1993. Vol. A11. P. 609–614.
- [12] *Hecht J.-D., Frost F., Hirsch D.* et al. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 6066–6069.
- [13] *Сух М.П., Бриггс Д.* // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 203–220.
- [14] *Aksenov I., Iwai H., Nakada Y., Okumura H.* // J. Vac. Sci. Technol. 1999. Vol. B 17. P. 1525–1539.
- [15] Handbook of Auger Electron Spectroscopy. 3rd ed. Physical Electronics. Eden Prairie, 1995.