

02;06;11

## Химическое действие пучка инертного аргона на нитридный нанослой, сформированный ионной имплантацией поверхности GaAs

© В.М. Микушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: V.Mikoushkin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 августа 2010 г.

Методом электронной оже-спектроскопии исследованы состав и химическое состояние азота нитридного нанослоя, полученного на поверхности GaAs (100) имплантацией ионов  $N_2^+$  с энергией  $E_i = 2.5 \text{ keV}$ . Установлено, что помимо GaN в нитридном слое формируется химическая фаза твердого раствора GaAsN. Определены энергии оже-переходов NKVV в этих фазах, равные  $E_A(\text{GaN}) = 379.8 \pm 0.2 \text{ eV}$  и  $E_A(\text{GaAsN}) = 382.8 \pm 0.2 \text{ eV}$  относительно уровня Ферми, что позволило установить распределение азота в фазах:  $[\text{N}(\text{GaN})] = 70\%$  и  $[\text{N}(\text{GaAsN})] = 30\%$ . Обнаружено химическое действие пучка ионов аргона на нитридный слой, связанное с каскадным перемешиванием материала. Пучок аргона изменяет распределение азота в указанных фазах на противоположное. В результате формируется нанослой с доминированием фазы не широкозонного GaN, а узкозонного GaAsN полупроводника.

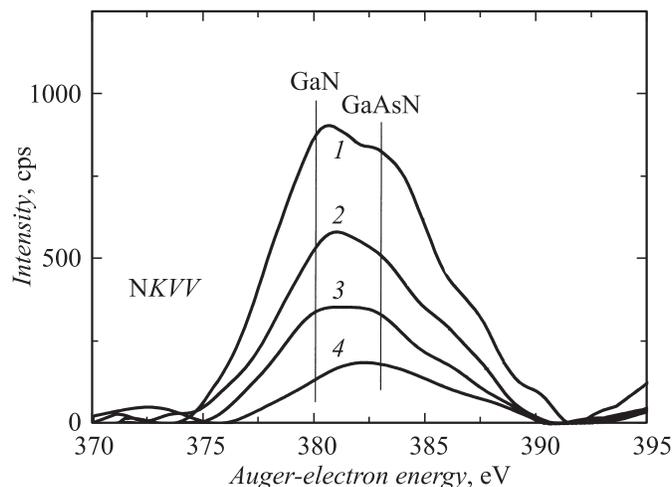
Нитридизация поверхности GaAs пучками низкоэнергетических ионов азота привлекает внимание исследователей в связи с возможностью использования этого процесса для пассивации и изоляции поверхности полупроводниковых структур на основе GaAs и для других приложений [1–7]. Преимуществом такой нитридизации являются относительная простота, совместимость с вакуумными технологиями и возможность *in situ* контроля элементного и химического состава методами электронной спектроскопии. В последние годы актуальность данного направления исследований возросла в связи с задачей создания имплантационного буферного GaN нанослоя на поверхности GaAs для последующего эпитаксиального выращивания кристаллически совершенных приборных слоев GaN [6,7]. Продолжающиеся исследования

имплантационной нитридации позволили получить слои GaN даже для некоторых приборных применений [5]. В большинстве выполненных исследований сделан вывод о формировании на поверхности GaAs нитридного нанослоя, состоящего исключительно из GaN [1–2,5,7] или с доминированием Ga–N химических связей [3,6]. Задача количественного анализа состава имплантационного нитридного нанослоя была решена в работе [8] методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения. В фотоэлектронной линии азота N1s были обнаружены два состояния и показано, что помимо GaN нитридный слой содержит значительную долю твердого раствора GaAsN. Формирование твердого раствора GaAsN наблюдалось и при бомбардировке поверхности GaAs смесью ионов азота и аргона [9,10]. Ширина запрещенной зоны твердых растворов  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  резко уменьшается даже при незначительном увеличении содержания азота ( $E_g \sim 1 \text{ eV}$  при  $x \sim 0.03$ ), что делает материал одним из наиболее перспективных для ИК-приложений [11]. Поэтому исследование процессов формирования твердых растворов GaAsN также представляет большой научный и практический интерес. В настоящей работе химические состояния азота имплантационного нитридного слоя были разделены методом оже-электронной спектроскопии, и было установлено, что около трети атомов азота может входить в состав твердого раствора GaAsN. Было обнаружено, что эту долю можно радикально увеличить действием пучка ионов аргона, получая таким образом нитридный слой с доминированием фазы GaAsN и превращая широкозонный материал в узкозонный.

Эксперимент выполнен с помощью электронного спектрометра LHS-11 (Leybold-AG) с полусферическим энергоанализатором и базовым вакуумом в аналитической камере  $P < 2 \cdot 10^{-10}$  Торр. Предварительная очистка поверхности образца и имплантация ионов азота были выполнены в технологической камере ( $P \sim 2 \cdot 10^{-9}$  Торр) с помощью ионной пушки пеннинговского типа IQP-10/63 с широким пучком, превышающим размер образца. Окончательная очистка и бомбардировка поверхности образца ионами аргона проводились в измерительной камере растриванным пучком ионной пушки ионизационного типа IQE-12/38. Все действия сопровождались контрольными измерениями оже-спектров основных и примесных элементов GaLNN, AsLMM, NKVV, OKVV, CKVV в счетном режиме постоянного относительного разрешения энергоанализатора. Выбранный режим позволил использовать

известные коэффициенты элементной чувствительности для оценки элементного состава [12]. При этом интенсивность линий определялась как величина „peak-to-peak“ по первой производной спектра. В качестве объекта исследования использовалась пленка GaAs (100) толщиной около 100 nm, выращенная методом молекулярно-пучковой эпитаксии на GaAs (100) аналогично использованным в работах [9,13]. Поверхность пленки очищалась от слоя собственных оксидов ионами  $\text{Ar}^+$  с относительно большой энергией  $E_i = 2.5 \text{ keV}$ , чтобы уменьшить эффект обогащения поверхности атомами галлия. Этот же пучок использовался для модификации нитридного слоя. Нитридизация проводилась пучком ионов  $\text{N}_2^+$  также с энергией  $E_i = 2.5 \text{ keV}$ . Толщина слоя оценивалась по средней глубине внедрения (projected range) ионов азота  $\langle x \rangle = 5.9 \text{ nm}$ , рассчитанной для данной энергии по известной программе SRIM 2006. Поскольку длина свободного пробега NKVV оже-электронов составляет  $\lambda \sim 1.5 \text{ nm}$ , информация, содержащаяся в приведенных ниже спектрах, относится к приповерхностной области исследуемых слоев. Доза имплантационного облучения  $Q > 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  заведомо соответствовала динамическому равновесию имплантации и распыления, которое воспроизводимо обеспечивает максимальную концентрацию имплантированных ионов. Концентрация азота в приготовленном слое составляла около  $[\text{N}] \sim 12 \text{ at. \%}$  и уменьшалась при бомбардировке аргоном до  $[\text{N}] \sim 2.5 \text{ at. \%}$ .

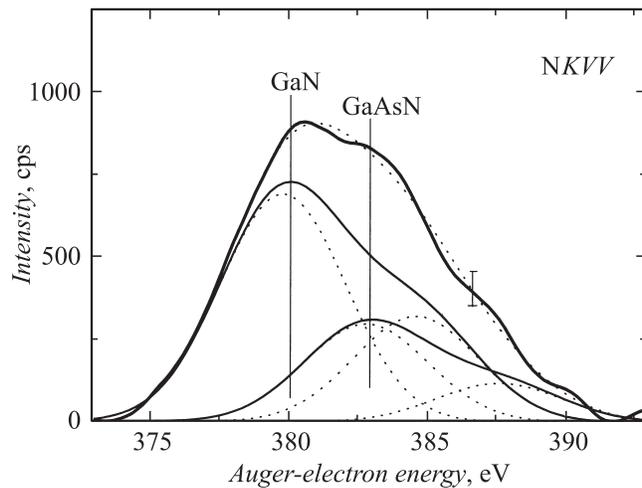
Задача определения химических состояний азота имплантационного нитридного слоя решалась методом оже-электронной спектроскопии (ЭОС). Известными недостатками ЭОС в решении задач исследования химического состава материалов являются большая (по сравнению с химическими сдвигами атомных уровней) естественная ширина и сложная форма оже-спектров, затрудняющие их разделение на элементарные вклады. Однако большие релаксационные сдвиги оже-линий в нитридных соединениях позволили успешно использовать ЭОС в качественной диагностике нитридов [9,10,14] и дают основание для постановки задачи количественного анализа нитридов, которые могут образовываться при имплантации азота в GaAs. Это GaN и GaAsN, которые могут легко образовываться в результате замещения мышьяка азотом, и AsN, образующийся, например, в процессе плазменной нитридизации GaAs [14]. Сразу следует заметить, что фаза AsN в экспериментах по ионной имплантации большинством авторов не наблюдается [1,3,4,7,8–10]. Об



**Рис. 1.** NKVV оже-спектры нитридного слоя, полученные после формирования имплантацией ионов  $N_2^+$  (1) и в процессе бомбардировки ионами  $Ar^+$  (2–4) в течение соответственно 3, 7 и 12 min.

этом же свидетельствуют и данные настоящей работы: вклад фазы AsN в спектре *AsLMM* (не приведен) отсутствует.

Оже-спектр NKVV нитридного слоя, приготовленного в настоящей работе, приведен на рис. 1 за вычетом линейной составляющей фона (кривая 1). Энергия оже-электронов отсчитывается от уровня Ферми. На этом же рисунке показаны NKVV спектры (кривые 2–4), полученные в процессе бомбардировки нитридного слоя ионами  $Ar^+$  в течение соответственно 3, 7 и 12 min. В большинстве спектров отчетливо видна структура, которая при двойном дифференцировании проявляется еще более надежно и свидетельствует о присутствии двух интенсивных линий в центральной части каждого спектра, а также двух менее интенсивных в высокоэнергетическом крыле. NKVV спектры нитридов, как известно, имеют дублетную структуру, состоящую из главной линии и менее интенсивной сателлитной, расположенной на  $\sim 5$  eV выше главной [10,14]. Поэтому можно сделать вывод о вкладе в полученные спектры двух химических фаз, главные линии которых расположены при энергиях  $E_A = 379.8$  и  $382.8$  eV. Эти линии были отнесены к оже-



**Рис. 2.** NKVV оже-спектр нитридного слоя (толстая кривая), полученный после формирования имплантацией ионов  $N_2^+$  и разложенный на составляющие (тонкая кривая), соответствующие химическим фазам GaN и GaAsN.

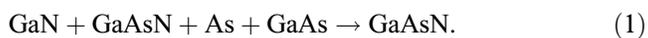
переходам в химических фазах GaN и GaAsN соответственно. Положение первой линии совпадает с положением главной линии спектра толстого эпитаксиального слоя GaN с кубической решеткой, а также тонкой пленки GaN, полученной плазменной нитридизацией поверхности GaAs [14]. Поэтому вторая линия  $E_A = 382.8$  eV была отнесена к фазе твердого раствора GaAsN. Действительно, эта линия попадает в интервал  $E_A = 381.5\text{--}383$  eV, в котором наблюдалась неупорядоченная фаза GaAsN, образуемая на ранних стадиях плазменной нитридизации на поверхности GaAs [14]. Таким образом, анализ оже-спектров исследуемого нитридного слоя свидетельствует о формировании не одной, а двух нитридных фаз, как это наблюдалось в исследовании имплантационного нитридного слоя методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения [8]. Кроме того, выполненный анализ позволил впервые определить энергию NKVV оже-перехода  $E_A = 382.8 \pm 0.2$  eV в твердом растворе GaAsN, а также его сдвиг относительно перехода в GaN с точностью, достаточной для надежной идентификации этой фазы

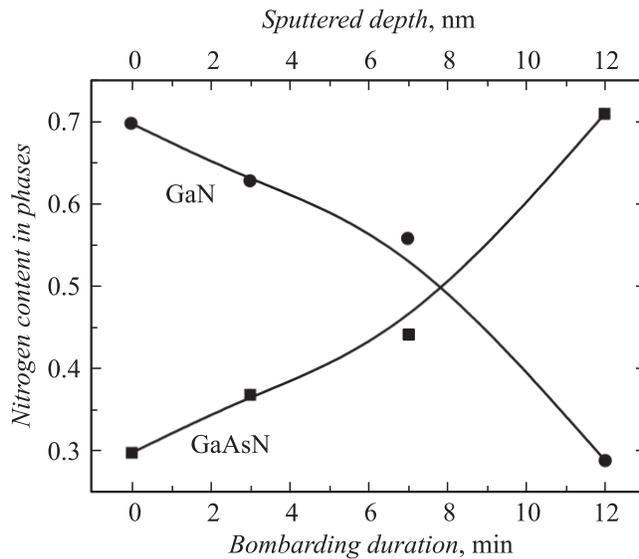
без обращения к фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения.

Количественный анализ нитридных фаз был выполнен разложением оже-спектров на элементарные составляющие с помощью модельных спектров, сформированных из двух гауссовых пиков с фиксированными шириной, энергетическим сдвигом и отношением интенсивностей. Пример такого разложения приведен на рис. 2. Видно, что сумма (пунктир) элементарных спектров (тонкая сплошная кривая) хорошо описывает экспериментальную кривую (толстая сплошная кривая). Относительные площади элементарных спектров соответствуют содержанию атомов азота в обнаруженных фазах. Выполненное разложение показывает, что в сформированном нитридном слое лишь 70% атомов азота заключено в фазе GaN, а 30% азота содержится в фазе GaAsN.

Из рис. 1 видно, что бомбардировка нитридного слоя ионами аргона приводит к перераспределению интенсивностей основных линий, которое связано с возрастанием доли фазы GaAsN. На рис. 3 приведена зависимость относительного содержания азота в фазах GaN и GaAsN от длительности облучения ионами аргона. Приведенные вклады получены разложением всех спектров рис. 1 указанным выше способом. Помимо шкалы длительности облучения приведена шкала оценочной толщины стравленного слоя. Считалось, что уменьшение концентрации азота в нитридном слое в два раза примерно соответствует средней глубине внедрения ионов азота  $\langle x \rangle$ . Рис. 3 демонстрирует эффект химического действия аргона на нитридный слой, которое приводит к исчезновению фазы GaN и к формированию фазы GaAsN. В результате этого действия распределение азота в фазах меняется на противоположное.

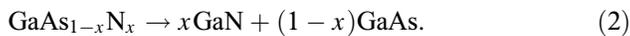
Наблюдаемый эффект можно объяснить перемешиванием химических фаз (кластеров вещества одного химического состава) ионными каскадами, которые эффективно генерируются тяжелыми ионами аргона [9,10]. Помимо указанных химических фаз в процессе участвует остаток замещенного мышьяка, не распыленного при имплантации, а также фаза GaAs, доля которой увеличивается по мере распыления нитридного слоя пучком аргона и вовлечении в процесс атомов исходной подложки GaAs:





**Рис. 3.** Зависимость относительного содержания азота в химических фазах GaN и  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  от длительности бомбардировки нитридного слоя ионами  $\text{Ar}^+$ .

Образующийся твердый раствор характеризуется большим содержанием азота  $x$ , поэтому неустойчив и частично распадается [10]:



Результатом динамического равновесия процессов (1) и (2) является приведенное на рис. 3 распределение содержания азота в нитридных фазах. По мере распыления материала и уменьшения концентрации азота  $[\text{N}]$  в нитридном слое содержание азота  $x$  в растворе  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  уменьшается, раствор становится устойчивее и его доля увеличивается.

Таким образом, имплантацией ионов  $\text{N}_2^+$  с энергией  $E_i = 2.5 \text{ keV}$  в эпитаксиальную пленку GaAs (100) на ее поверхности был сформирован нитридный слой толщиной около 6 nm. Определены энергии оже-переходов  $\text{NKVV}$  в соединениях азота этого слоя и развита количественная методика анализа химического состояния азота. С помощью этой методики было установлено, что далеко не весь азот нитридного

слоя содержится в фазе GaN, а лишь 70%. Оставшиеся 30% содержатся в фазе твердого раствора GaAsN. Обнаружено, что ускоренные ионы аргона обладают химическим действием, которое в результате каскадного перемешивания материала приводит к доминированию фазы твердого раствора и к радикальному изменению свойств нитридного слоя: материал слоя из широкозонного полупроводника превращается в узкозонный.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию (ГК № П2431).

## Список литературы

- [1] *DeLouise L.A.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. V. 10. N 4. P. 1637.
- [2] *Pan J.S., Huan C.H.A., Wee A. T. S.* et al. // J. Mater. Research. 1998. V. 13. N 7. P. 1799.
- [3] *Hecht J.-D., Frost F., Hirsch D.* et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. N 13. P. 6066.
- [4] *Li Y.G., Wee A.T.S., Huan C.H.A.* et al. // Appl. Surf. Science. 2001. V. 174. P. 175.
- [5] *Meškinis Š., Šlapikas K., Puceta M.* et al. // Vacuum. 2004. V. 77 (1). P. 79.
- [6] *Majlinger Z., Bozanic A., Petravic M.* et al. // Vacuum. 2009. V. 84. N 1. P. 41.
- [7] *Kumar P., Kumar M., Mehta G.* et al. // Applied Surface Science. 2009. V. 256. N 2. P. 517.
- [8] *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Gordeev Yu.S.* et al. // Phys. Status Solidi. C. 2009. V. 6. N 12. P. 2655.
- [9] *Гордеев Ю.С., Брызгалов В.В., Макаренко Б.Н.* et al. // ЖТФ. 2003. V. 73. N 7. P. 88.
- [10] *Микушкин В.М., Брызгалов В.В., Гордеев Ю.С.* и др. // Известия Академии наук. Сер. Физ. 2008. Т. 72. № 5. С. 645.
- [11] *Henini M.* // Dilute Nitride Semiconductors. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2005. 640 p.
- [12] *Davis L.E.* et al. // Handbook of Auger Electron Spectroscopy / 2<sup>nd</sup> ed. Physical Electronics Division. Minnesota: Perkin-Elmer Corp., 1976. 249 p.
- [13] *Жуков А.Е., Семенова Е.С., Устинов В.М.* и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. С. 59.
- [14] *Aksenov I., Iwai H., Nakada Y.* et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 6. P. 3159.