

МІКРОСИСТЕМНІ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ
(MST, LIGA-ТЕХНОЛОГІЯ, АКТЮАТОРИ ТА ІН.)

MICROSYSTEM AND NANOTECHNOLOGIES
(MST, LIGA-TECHNOLOGIES, ACTUATORS)

PACS 621.315.592

**ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК GaNAs ТА GaN, ОТРИМАНИХ
НІТРИДИЗАЦІЄЮ ПОРУВАТИХ ПІДКЛАДОК GaAs**

А. С. Ревенко

Бердянський державний педагогічний університет,
м. Бердянськ, вул. Шмідта, 4, 71100, Україна, тел. 0816371984,
e-mail rtval@rambler.ru

Анотація

**ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК GaNAs ТА GaN, ОТРИМАНИХ НІТРИДИЗАЦІЄЮ
ПОРУВАТИХ ПІДКЛАДОК GaAs**

А. С. Ревенко

У статті представлено результати дослідження люмінесційних властивостей тонких плівок потрійних сполук GaNAs, отриманих шляхом нітридизації поруватих підкладок GaAs. Визначено можливість керування концентрацією миш'яку і азоту у сполуці GaNAs завдяки оптимізації параметрів відпалу у атомарному азоті. Отримані результати є цікавими в аспекті використання підкладки GaAs кристалографічної орієнтації (111) для формування кубічної модифікації GaN. Переважна більшість робіт, присвячених отриманню кубічного GaN ґрунтувалась на використанні підкладок GaAs(001).

Показано можливість зміни енергетичного положення граничної люмінесценції сполуки $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ від 2.63 еВ до 2.44 еВ при зміні величини концентрації миш'яку від 1 до 10%.

Визначено залежність типу кристалічної ґратки плівок GaN від ступені поруватості підкладки $\text{por-GaAs/GaAs}(111)$. Показано, що використання підкладок GaAs із величиною поруватості 30% сприяє отриманню плівок GaN кубічної модифікації. Наявність у спектрах ФЛ піку при 3.42 еВ пов'язується із присутністю кристалітів гексагональної модифікації GaN у матриці кубічного GaN.

Ключові слова: кубічний GaN, GaNAs, поруватий GaAs, нітридизація

Abstract**PROPERTIES OF GaNAs AND GaN, OBTAINED BY NITRIDATION OF POROUS GaAs SUBSTRATE***A. S. Revenko*

Result of photoluminescence investigation of thin films of GaNAs compound, obtained by nitridation of porous GaAs substrate are presented in the article. It has been found possible to control of arsenic and nitrogen concentration in GaNAs by optimizing the condition of annealing in atomic nitrogen. Cubic GaN film were obtained on por-GaAs/GaAs(111) substrate, that extends possibility of growth GaN cubic on GaAs substrate.

Effect of changing of the energy of the band-edge luminescence of GaNAs from 2.63 to 2.44 eV with increasing arsenic concentration from 1 to 10% are discussed.

The dependences of lattice type of GaN films on porosity of por-GaAs/GaAs(111) are reveals. It has been determined, that using porous GaAs substrate with porosity of 30% favours formation of cubic GaN. Photoluminescence peak at 3.42 eV (at 77 K) is attributed to polycrystalline hexagonal inclusion in cubic GaN.

Keywords: cubic GaN films, GaNAs, porous GaAs, nitridation

Аннотация**СВОЙСТВА ПЛЕНОК GaNAs И GaN, ПОЛУЧЕННИХ МЕТОДОМ НИТРИДИЗАЦИИ ПОРИСТИХ ПОДЛОЖЕК GaAs.***A. С. Ревенко*

В работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств тонких пленок тройного соединения GaNAs, полученного методом нитридации пористых подложек GaAs. Показана возможность управления концентрацией мышьяка и азота в соединении GaNAs за счет оптимизации параметров отжига в атомарном азоте. Полученные результаты интересны в аспекте использования подложки GaAs кристаллографической ориентации (111) для формирования кубической модификации GaN, в то время как большинство работ на сегодняшний день, посвященных получению кубического GaN основывались на использовании подложек GaAs(001)

Показана возможность изменения энергетического положения краевой люминесценции соединения $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ от 2.63 эВ до 2.44 эВ при изменении величины концентрации мышьяка до 10%.

Определена зависимость типа кристаллической решетки пленок GaN от степени пористости подложек пор-GaAs/GaAs(111). Показано, что использование подложек GaAs с величиной пористости 30% способствует получению пленок GaN кубической модификации. Наличие в спектрах ФЛ пика при 3.42 эВ объясняется присутствием кристаллитов гексагональной модификации GaN в матрице кубического GaN.

Ключевые слова: кубический GaN, GaNAs, пористый GaAs, нитридизация

Вступ

Потрійні напівпровідникові сполуки GaNAs викликають останнім часом значний інтерес внаслідок можливості створення на їх основі світловипромінюючих пристроїв із широким робочим діапазоном випромінювання в залежності від співвідношення концентрації азоту та миш'яку. У роботі [1] визначено, що прису-

тність у сполуці GaN миш'яку у кількості 4 % може зумовлювати зменшення ширини забороненої зони до величини 1.7 еВ. У більш пізній роботі [2] наведено теоретичні розрахунки щодо зменшення ширини забороненої зони GaN на величину 0.150 меВ на кожний 1% атомів миш'яку.

Подібні характеристики сполук GaNAs зумовлюють великий потенціал їх використан-

ня у сучасній галузі виробництва приладів з діапазоном випромінювання практично від інфрачервоної до ультрафіолетової зони. Зазначені особливості структур GaNAs зумовлюють перспективу їх застосування у виробництві кольорових дисплеїв, пристроїв збереження даних (фіолетовий та ультрафіолетовий діапазони), для використання у світловипромінюючих пристроях сучасної галузі телекомунікацій (0.8–0.9 eV) тощо.

У роботі [3] представлено результати дослідження фотолюмінесценції шарів GaN, легованих миш'яком. У спектрах ФЛ було зареєстровано смугу із максимумом 2.5 eV, що було пов'язано із рекомбінаційними процесами у локальних областях GaN:As. Смуга при 2.6 eV у спектрах фотолюмінесценції GaN:As спостерігалась також у дослідженні, результати якого представлені в роботі [4]. Природа смуги із максимумом при 2.6 eV пов'язується із оптичними переходами у сполуці GaNAs за участю донорів As із зарядом +2.

У роботі [5] представлені цікаві результати досліджень люмінесценції шарів нітриду галію, легованих миш'яком. Автори [5] визначили специфічні ефекти у фотолюмінесценції таких структур внаслідок формування кристалітів GaAs у матриці GaN. Плівки GaN:As були вирощені методом МПЕ на підкладках сапфіру. За результатами аналізу інтенсивності піків рентгеноструктурних досліджень було визначено об'ємну долю кристалітів GaAs — до 0.03 %. У спектрах фотолюмінесценції спостерігалась смуга із максимумами при 1.43 та 1.2 eV що було пояснено саме наявністю кристалітів GaAs у плівках GaN.

Схожі результати вивчення структур GaAsN представлено у роботі [6]. У низькотемпературних спектрах фотолюмінесценції структур GaAsN спостерігались як смуга фундаментального випромінювання GaAs (1.5 eV) так і смуга із максимумом 1.27 eV, яку було пов'язано із випромінюванням кристалітів GaN кубічної модифікації, легованих миш'яком.

У роботі [7] представлено результати дослідження впливу автолегування плівок GaN на підкладках GaAs атомами миш'яку. В результаті дифузії атомів миш'яку з підкладки GaAs у плівку GaN відбувалось формування суміші гексагональної та кубічної модифікацій GaN. У спектрах фотолюмінесценції при 77 K було зареєстровано смугу із максимумом при 3.42 eV

(362 nm), яка може бути зумовлена наявністю у кубічній модифікації GaN включень кристалітів GaN гексагональної модифікації, подібне явище спостерігалось у роботі [8].

Таким чином, контролювання величини параметру x у потрійних структурах $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ є актуальною та своєчасною задачею. Крім того, перспективним напрямком є розвиток технології формування низькорозмірних структур (окремих кристалітів GaAs та GaN) у плівках $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, що дозволить регулювати фізичні властивості даної сполуки у широкому діапазоні. Успішна реалізація вищезгаданих задач зумовить унікальну можливість отримання напівпровідникових структур із високо когерентним випромінюванням для використання у лазерах та лазерних діодах, які потенційно можуть охоплювати діапазон від інфрачервоного до ультрафіолетового.

Нітридизація підкладок GaAs є перспективним засобом отримання потрійних структур $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, що забезпечує високу точність контролю величини параметра x . Відпал підкладок GaAs у атомарному азоті призводить до конвертації поверхневих шарів GaAs у тонкі гетероепітаксціальні плівки GaN [9–11]. Окрім того, запропонована в роботах [9, 12, 13] методика використання поруватих підкладок GaAs при гетероепітаксії GaN для зменшення величини механічних напружень у плівках GaN, дозволяє у даному аспекті отримувати нанорозмірні структури у плівках GaN внаслідок поруватості поверхні підкладки GaAs. В даній роботі ми представляємо результати дослідження властивостей плівок потрійної напівпровідникової сполуки $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, отриманої внаслідок нітридизації поруватих підкладок GaAs за різними технологічними параметрами.

Експеримент. Детальна методика отримання поруватих підкладок GaAs та нітридизації описана в роботах [9, 13]. У роботі [14] представлено математична модель конвертації поверхневих шарів підкладок GaAs у тонкі гетероепітаксійні плівки GaN шляхом нітридизації. Визначено, що за певних умов нітридизації — температур, менших за 650 °C та часу нітридизації близько 30 хв не відбувається повної конвертації поверхневих шарів GaAs у GaN, а формується саме потрійна сполука $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, величина параметру x якого залежить від тиску азоту у системі, температури та часу нітридизації. Нами було проаналізовано

дві структури GaNAs — **a** та **b**, які було отримано при температурі 700 та 650 °C відповідно, час нітридації складав 45 хв., тиск у системі — 10^{-1} мм.рт.ст. Результати досліджень XRD та ОЖЕ — спектроскопії дозволили визначити концентрацію миш'яку: 1 та 10% для зразків **a** та **b** відповідно. Зазначимо, що визначена експериментально концентрація миш'яку знаходиться у добрій відповідності із теоретично розрахованими концентраційними профілями за математичною моделлю нітридації, представлений у роботі [14]. Дослідження спектрів XRD визначили наявність як гексагональної, так і кубічної модифікації GaN. Відносно невисока температура та темп нітридації підкладок GaAs зумовлюють збереження кубічної структури підкладки при заміщенні атомів миш'яку атомами азоту при дифузії останніх у GaAs за механізмом kick-out.

Результати досліджень фотолюмінесценції та їх обговорення.

Розглянемо спектри фотолюмінесценції отриманих структур, виміряних при 77 К (рис. 1). Для збудження фотолюмінесценції використовували імпульсний азотний лазер ЛПІ-21 з довжиною хвилі 337.1 нм, тривалість імпульсу — 10 нс. Спектри вимірювались при температурі рідкого азоту. У спектрах обох зразків спостерігається типова смуга фундаментального випромінювання кубічної модифікації GaN із максимумом 3.27 еВ, інтенсивність випромінювання для структури GaN_xAs_{1-x} із концентрацією миш'яку 1% вища за аналогічний показник для структури із концентрацією миш'яку близько 10%. Принципової різниці у спектрах у фіолетовому діапазоні не спостерігалось.

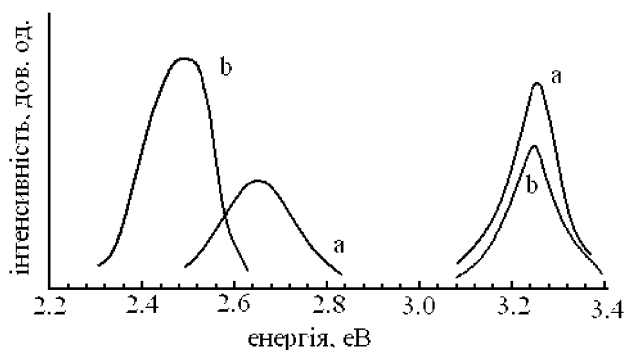


Рис. 1. Спектри ФЛ зразків GaN_xAs_{1-x} із величиною x 99% (a) та 90% (b)

У видимому діапазоні спостерігались смуги із максимумами при 2.63 еВ та 2.44 еВ (зразки **a** та **b** відповідно). Відзначимо, що для структур GaN_xAs_{1-x} із більшою концентрацією миш'яку інтенсивність смуги у видимому діапазоні є більшою, ситуація для ультрафіолетового діапазону протилежна. Смуги із максимумами 2.63 та 2.44 еВ пояснюються граничним випромінюванням напівпровідникової структури GaNAs. Наші висновки підтверджується даними робіт [3, 4], де для таких структур були визначені характерні смуги із максимумами близько 2.5-2.6 еВ. З рис. 1 видно, що при збільшенні концентрації миш'яку ширина забороненої потрійної сполуки GaNAs зменшується, як і було теоретично передбачено у роботах [1, 2].

Розглянемо далі вплив ступеня поруватості підкладки GaAs на склад та властивості плівок GaN. Друга партія зразків отримувалась при більш високій температурі 750 °C та часу нітридації поруватих підкладок GaAs, отриманих на основі монокристалічного GaAs кристалографічної орієнтації (111), величина поруватості підкладок складала 15, 30 та 40% відповідно (зразки **c**, **d** та **e** відповідно). Спектри фотолюмінесценції (при 77 К) отриманих плівок GaN наведено на рис. 2.

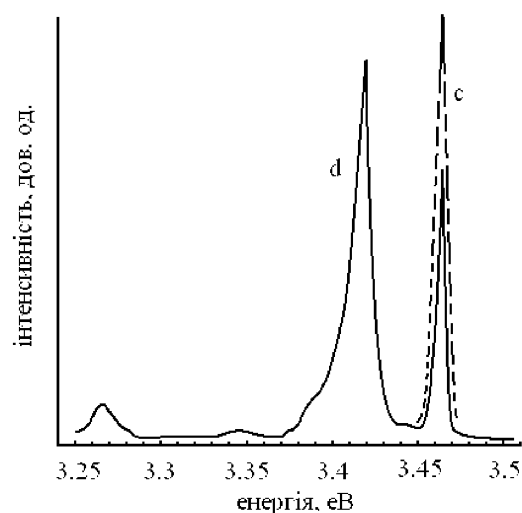


Рис. 2. Спектри ФЛ для плівок GaN, отриманих на підкладках GaAs із різною величиною поруватості: **c** — 15%, **d** — 30%

Спектри ФЛ для структур серій **c** та **e** принципово не відрізнялись, тому на рис. 2 наведено спектри для зразків **c** та **d**. Для плівок GaN, отриманих на підкладках із величиною поруватості 15 та 40% у спектрах ФЛ спостерігалась смуга із максимумом при 3.465 еВ, що

відповідає типовій граничній фотолюмінесценції GaN гексагональної модифікації. Порівнюючи із спектрами для зразків серій **a** та **b** відзначимо, що при збільшенні товщин гетероепітаксialьних плівок GaN на підкладках GaAs відбувається трансформація кубічної модифікації GaN у гексагональну. Ми пояснюємо таку ситуацію тим, що легування плівок GaN миш'яком сприяє формуванню саме кубічної модифікації, при збільшенні товщини плівок GaN інтенсивність легування зменшується що й сприяє подальшому формуванню більш термодинамічно вигідній гексагональній модифікації GaN. Подібний вплив легування атомами миш'яку на формування кубічної модифікації GaN представлено у роботі [7].

Для зразків серії **d** (поруватість підкладки 30%) спостерігаються суттєві зміни у спектрах фотолюмінесценції, рис. 2, графік **d**. Слабку смугу із максимумом при 3.265 еВ ми пов'язуємо із граничним випромінюванням кубічного GaN [15-17]. Наші висновки узгоджуються із результатами рентгеноструктурного аналізу, які свідчать про наявність як гексагональної так і кубічної фази у гетероепітаксialьних плівках GaN. Смуга із максимумом при 3.465 еВ співпадає за енергетичним положенням із смугою для зразків серій **c** та **e** і відповідає граничному випромінюванню гексагональної модифікації GaN, але інтенсивність даної смуги для плівок GaN серії **c** є меншою. Цікавим фактом для спектрів зразків серії **c** є наявність піку при 3.42 еВ, інтенсивність якого переважає граничне випромінювання гексагональної та кубічної модифікацій GaN. Даний пік зустрічався в декількох випадках, наприклад, у роботах [7, 8], його природа пояснюється включенням кристалітів GaN гексагональної модифікації у кубічній матриці GaN.

Отримані результати є перспективними в аспекті використання підкладки GaAs кристаллографічної орієнтації (111) для формування кубічної модифікації GaN, переважна більшість робіт, присвячених отриманню кубічного GaN ґрунтувалась на використанні підкладок GaAs(001) (наприклад, роботи [18-20]).

Висновки

Досліджено фотолюмінесцентні властивості отриманих нітридизаціїєю поруватих підкладок GaAs потрійних напівпровідникових сполук

$\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ із різною величиною концентрації миш'яку. Показано, що при збільшенні концентрації атомів As до 10% ширина забороненої зони сполуки $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ зменшується до величини 2.44 еВ.

Визначено особливості люмінесценції суміші кубічної та гексагональної модифікації у гетероепітаксialьних плівках GaN, отриманих внаслідок конвертації поверхневих шарів GaAs у GaN під час нітридизації. Показано, що використання підкладок GaAs із величиною поруватості 30% сприяє отримання плівок GaN кубічної модифікації. Наявність характерного піку 3.42 еВ пов'язується із присутністю кристалітів гексагональної модифікації GaN у матриці кубічного GaN.

Література

1. L. Bellaiche, S. — H. Wei, A. Zunger Localization and percolation in semiconductor alloys: GaAsN vs GaAsP // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54(24). — P. 17568 — 17576.
2. L. Bellaiche, S. — H. Wei, Alex Zunger Band gaps of GaPN and GaAsN alloys // *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 70(26). — P. 3558-3560.
3. А.Ф. Цацульников, Б.Я. Бер, А.П. Карташова, Ю.А. Кудрявцев, Н.Н. Леденцов, В.В. Лундин, М.В. Максимов, А.В. Сахаров, А.С. Усиков, Ж.И. Алфёров, А. Hoffman Исследование слоев GaN, легированных атомами As, полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений // *Физика и техника полупроводников.* -1999. — Т. 33(7). — С. 791-794.
4. B. Gil, A. Morel, T. Taliercio, P. Lefebvre, C. T. Foxon, I. Harrison, A. J. Winser, S. V. Novikov Carrier relaxation dynamics for As defects in GaN // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 79(1). — P. 69-71.
5. А.В. Андрианов, С.В. Новиков, И.С. Журавлёв, Т. Ли, Р. Чаа, С. Буул, И. Харрисон, Е.К. Ларкинс, К.Т. Фоксон Эффективная фотолюминесценция ближнего инфракрасного диапазона в слоях нитрида галлия, легированного мышьяком // *Физика и техника полупроводников.* — 2005. — Т. 39(1). — С. 82-85.
6. X. Weng, S. J. Clarke, W. Ye, S. Kumar, R. S. Goldman, A. Daniel, R. Clarke, J. Holt, J. Sipowska, A. Francis, and V. Rotberg Evolution of structural and optical properties of ion-beam synthesized GaAsN nanostructures // *J. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 92(7). — P. 4012-4018.
7. Harutoshi Tsuchiya, K.S., Masato Minami Influence of As autodoping from GaAs Substrates on Thick Cubic GaN Growth by Halide Vapour Epitaxy // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1998. — Vol. 37. — P. L568-L570.

8. Georgakilas, K. Amimer, P. Tzanetakis, Z. Hatzopoulos, M. Cengher, B. Pecz, Zs. Czigany, L. Toth, M.V. Baidakova, A.V. Sakharov, and V.Yu. Davydov Correlation of the structural and optical properties of GaN grown on vicinal (0 0 1) GaAs substrates with the plasma-assisted MBE growth conditions // *Journal of Crystal Growth*. 2001. — Vol. 227-228. — P. 410-414.
9. 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)*. — 2005. — Vol. 202(8). — P. 1668-1672.
10. Aksenov, Y. Nakada, H. Okumura Nitridation of GaAs (001) Surface Studied by Auger Electron Spectroscopy // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1999. *Jpn. J. Appl. Phys.* — Vol 38(4B) — P.2510-2520.
11. Noriyuki Kuwano, Yoshiyuki Nagamoto, Kenki Kobayashi, Kensuke Oki, Seiro Miyoshi, Hiroyuki Yaguchi, Kentaro Onabe, Yashiro Shiraki Transmission Electron Microscope Observation of Cubic GaN Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy with Dimethylhydrazine on (001) GaAs // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1994. — Vol. 33. — P. 18-22.
12. В.В. Мамутин, В.П. Улин, В.В. Третьяков, С.В. Иванов, С.Г. Конников, П.С. Копьев Получение кубического GaN молекулярно-пучковой эпитаксией // *Письма в ЖТФ*. — 1999. — Т. 25(1). — С. 3-9.
13. V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.S. Revenko, E.P. Potapenko Photoluminescent and structural properties of GaN thin films obtained by radical — beam heteroepitaxy on porous GaAs(001) // *J. Lumin.* — 2003. — Vol. 102-103. — P. 712-714.
14. Сукач Г.О., Кідалов В.В., Ревенко А.С. Про один механізм конвертації поверхневих шарів GaAs у GaN у результаті нітридизації // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2006. — Т 6, № 4. — С. 561-565.
15. A.V. Andrianov, D.E. Lacklison, J.W. Orton, D.J. Dewsnip, S.E. Hooper, C.T. Foxon Low-temperature luminescence study of GaN films grown by MBE // *Semicond. Sci. Technol.* — 1996. — Vol. 11(3). — P. 366-371.
16. Dapeng Xu, Hui Yang, J. B. Li, D. G. Zhao, S. F. Li, S. M. Zhuang, R. H. Wu, Y. Chen, G. H. Li Optical characterization of high-purity cubic GaN grown on GaAs (001) substrate by metalorganic chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 76(21). — P P. 3025-3027.
17. Tokuo Yodo, Hironori Tsuchiya, Hironori Ando, Yoshinobu Harada Damage due to nitrogen molecular ions of GaN heteroepitaxial layers grown on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy assisted by electron cyclotron resonance // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2000. — Vol. 39. — P. 2523-2529.
18. S. Ruvimov, Z. Liliental-Webber, J. Washburn, Timothy J. Drummond, Michael Hafich, Stephen R. Lee Microstructure of GaN layers grown on (001) GaAs by plasma assisted molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 71(20). — P. 2931-2933.
19. H. Chen, H. Liu, Z. Li, S. Liu, Q. Huang, J. Zhou, Y. Wang A new initial growth method for pure cubic GaN on GaAs(0 0 1) // *J. Cryst. Growth*. — 1999. — Vol. 201-202. — P. 336-340.
20. K. Onabe, J. Wu, R. Katayama, F.H. Zhao, A. Nagayama, Y. Shiraki Cubic GaN Films on GaAs (001) Substrates without Deep-Level Luminescence Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy // *Phys. Stat. Sol. (a)* — 2000. — Vol. 180(1). — P. 15-19.