



А. С. Ревенко

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА КОНВЕРТАЦИИ
СЛОЕВ GaAs В ТРОЙНОЕ СОЕДИНЕНИЕ GaN_xAs_{1-x}
В ПРОЦЕССЕ НИТРИДИЗАЦИИ**

40

Представлена математическая модель механизма конвертации по-верхностных слоев GaAs в GaN в результате нитридации. Проана-лизировано влияние технологических условий на параметры формиру-ющихся в результате тонких пленок GaN. Сравнительный анализ экспе-риментальных и теоретических результатов послужил основой опти-мизации процесса нитридации GaAs с целью получения качествен-ных «мягких» подложек для выращивания тонких пленок GaN, позволя-ющих снимать механические напряжения в структурах GaN/GaAs. В качестве среды моделирования был использован пакет FlexPDE, пред-назначенный для решения систем дифференциальных уравнений.

A mathematical model of conversion of GaAs substrate into thin GaN_xAs_{1-x} films obtained by nitridation of porous GaAs substrate are pre-sented. The technologic conditions influence on GaN_xAs_{1-x} parameters are discussed. The comparative analysis of both experimental and theoretic data was applied for optimization nitridation conditions in order to obtain «soft» substrates for GaN growth. The results will help to decrease mechanical strains in GaN/GaAs semiconductors structures. For solving and analysis of the presented system of differential equation was used mathematical package for partial differential equation FlexPDE

Ключевые слова: математическое моделирование, нитридизация, GaAs, GaN.

Key words: mathematic simulation, nitridation, GaAs, GaN.

Описание эксперимента и измерений

Арсенид галлия (GaAs) в последнее время весьма широко использу-ется как материал подложки для выращивания пленок GaN. Несмотря на значительное несовпадение в параметрах решетки с нитридом гал-лия (до 20 %), подложки на основе GaAs имеют определенные преимущ-ества: в состав GaAs и эпитаксиальной пленки входит общий эле-мент – Ga; структуры GaAs/GaN характеризуются низким сопротив-лением омических контактов; ориентация плоскостей раскальвания практически совпадает и др. Однако очевидный недостаток – значи-тельная разница параметров подложек – является причиной существенного механического напряжения в подобных структурах, негативно отражающихся на их физических и оптических свойствах.

Один из методов преодоления вышеуказанной проблемы – пред-варительная нитридизация подложки GaAs для создания тонкого бу-



ферного слоя GaN, что позволяет при дальнейшем выращивании пленок GaN минимизировать напряжения на границе «эпитаксиальная пленка GaN/подложка GaAs» [1; 2] и, кроме того, облегчает использование температур свыше 1000°C , необходимых для технологий MOCVD. В ряде работ (к примеру, [3–5]) рассмотрено влияние нитридации на свойства подложки GaAs и структур GaN/GaAs.

Анализ литературных данных свидетельствует о достаточно широком разбросе параметров нитридации и неоднозначном влиянии процесса на качество получаемых структур. Одной из причин подобного состояния вещей является отсутствие математического описания процесса нитридации подложек GaAs. Подобная модель позволит в значительной степени повысить эффективность поиска оптимальных параметров нитридации и, как следствие, получать качественные и недорогие структуры GaN/GaAs, позволяющие выращивать пленки GaN с минимальными механическими напряжениями.

Детальная методика нитридации подложек GaAs описана в работах [6; 7]. В качестве источника азота в процессе нитридации использовался чистый азот. Процесс нитридации проводился в два этапа:

1) отжиг подложки GaAs при температурах $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ в разряде азота в течение 20–60 мин;

2) кратковременный нагрев образцов с повышением вакуума в системе при температуре 800°C течение 5 мин.

Анализ оже-спектроскопии показал, что в результате нитридации подложки GaAs происходит конвертация арсенида галлия в нитрид галлия толщиной до $0,2\text{ мкм}$ [1]. В полученных тонких пленках GaN присутствует арсенид в количестве до 7 %, с целью удаления «остаточного» арсенида из слоя GaN и применялся второй этап кратко- временно отжига при высоком вакууме.

Присутствие арсенида в пленках GaN отразилось на его фотолюминесцентных свойствах. В частности, в спектрах фотолюминесценции тонких пленок GaN наблюдается широкий пик [6] в районе $2,5\text{--}2,6\text{ эВ}$, что связывают именно с встраиванием арсенида в GaN [8]. После второго этапа нитридации интенсивность подобной линии уменьшалась на порядок. С целью оптимизации технологических условий нитридации GaAs в настоящей работе нами предложена математическая модель описания процесса нитридации, описывающая многие наблюдавшиеся экспериментальные результаты.

Математическая модель нитридации

Сложность разработки математической модели процесса нитридации заключается в необходимости описания не только диффузии как таковой (внедрение азота в материал подложки GaAs по определенному механизму диффузии), но и процесса конвертации поверхностных слоев GaAs в GaN, что создает значительные трудности в оценке степени изменения различных компонентов математической системы в зави-



симости от изменения окружения. Ниже приведены основные принципы построения разработанной нами математической модели и проанализировано влияние различных компонент на ее поведение.

В работах, посвященных изучению диффузии арсенида и азота в GaAs [1; 9–11], предоставляются неоспоримые основания для принятия модели диффузии атомов азота вглубь подложки GaAs по механизму kick-out. Сущность механизма основывается на следующих положениях: атомы азота диффундируют по междоузлиям и способны вытеснять арсенид в междоузлие и занимать его место в подрешетке арсенида – прямая реакция, обратная – междоузельные атомы арсенида вытесняют атомы азота из узлов в междоузлия.

Математическое описание общих основ механизма диффузии kick-out рассмотрено в работах [12–14], сравнительный анализ теоретических расчетов и экспериментальных профилей распределения азота в GaAs представлен в [10; 11].

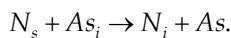
В случае процесса конвертации материала подложки GaAs в соединение GaN математическая модель должна отражать такие факторы:

- 1) диффузию азота по междоузлиям (обусловленную градиентом концентрации азота в GaAs);
- 2) взаимодействие азота с атомами арсенида (прямая и обратная реакция kick-out);
- 3) диффузию арсенида из объема кристалла.

Второй пункт предусматривает разделение атомов арсенида и азота по двум состояниям – атомы азота в междоузлиях и узлах подрешетки арсенида, атомы арсенида в междоузлиях и в узлах собственной подрешетки (далее примем соответственно обозначения N_i , N_s , As , As_i). Таким образом, математическая модель должна содержать как минимум четыре неизвестных для описания профилей распределения каждого из указанных состояний атомов. При создании математической модели диффузии по механизму kick-out в классическое уравнение Фика входят дополнительные составляющие, описывающие процесс взаимодействия диффундирующих атомов и атомов материала подложки. В общем виде уравнение зависимости концентрации одной из компонент от времени и координаты (к примеру, атомов азота в междоузлиях) может быть представлено следующим образом:

$$\frac{\partial C_{N_s}^{np}}{\partial t} = K_2 C_{As_i}^p (C_{N_i}^{np} - C_{N_s}^{np} C_{As_i}^{np}), \quad (1)$$

где $C_{N_s}^{np}$, $C_{N_i}^{np}$ – приведенные концентрации узельных и междоузельных атомов азота; $C_{As_i}^p$, $C_{As_i}^{np}$ – равновесная и приведенная концентрация междоузельных атомов арсенида соответственно (приведенная концентрация равна отношению «мгновенной» концентрации к равновесной); K_2 – коэффициент обратной реакции механизма kick-out:





Для междоузельной компоненты азота уравнение примет вид

$$\frac{\partial C_{N_i}^{np}}{\partial t} \frac{N_i^p}{N_s^p} = \left(D_{N_i}^i \frac{\partial^2 C_{N_i}^{np}}{\partial x^2} - \frac{\partial C_{N_s}^{np}}{\partial t} \right), \quad (2)$$

где $D_{N_i}^i$ – приведенный коэффициент диффузии, равный произведению коэффициента диффузии на отношение $\frac{C_{N_i}^p}{C_{N_s}^p}$ ($C_{N_i}^p, C_{N_s}^p$ – равновесная концентрация междоузельных атомов азота и атомов в узлах соответственно). Отметим, что положение атома азота в узле подрешетки арсенида считается неподвижным, что и определяет отличия в уравнениях (1) и (2). Аналогичным образом записывается уравнение для междоузельного арсенида.

Использование приведенных коэффициентов позволяет при определенных ограничениях свести систему уравнений к одному с зависящим от концентрации эффективным коэффициентом диффузии:

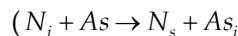
$$\frac{\partial C_{N_s}^{np}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{эфф} \frac{\partial}{\partial x} C_{N_s}^{np} \right).$$

В работе [13] показано, что эффективный коэффициент диффузии в зависимости от технологических условий (граничные условия, структурное совершенство материала) может быть представлен в различных видах зависимости от концентрации.

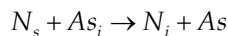
Данный вид уравнений применим только при условии выполнимости «локального» равновесия, которое устанавливается в системе с течением времени, что возможно при выборе концентрации узельных атомов арсенида за константу. Такое допустимо при значениях концентрации атомов азота в районе 10^{19}см^{-3} [10; 11].

В нашем же случае происходит конвертация поверхностных слоев подложки GaAs в соединение GaN. Это не дает оснований в полной мере пользоваться упрощениями, которые вызваны выполнением условия установления локального равновесия, что предполагает определение большего числа параметров при описании системы, в частности зависимости равновесных концентраций элементов от времени и координаты. Однако для определения подобного рода зависимостей на настоящий момент накоплено недостаточно экспериментальных измерений.

Значения для коэффициентов прямой и обратной реакции kick-out



и



соответственно) оценены на основании работ [8; 10; 11]. Эффективные коэффициенты диффузии азота и арсенида в арсениде галлия представлены в [10; 11], значения их составляют:

- для азота – $D_N^{эфф} \approx 10^{13} \text{см}^2/\text{с}$;
- для арсенида (междоузельного) – $D_{As}^{эфф} \approx 10^{19} \text{см}^2/\text{с}$.



Значения коэффициентов приведены для температуры около 750 °С. Уравнение (1) с учетом перечисленных коэффициентов может быть записано в такой форме:

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

При концентрациях диффундирующего азота на уровне 10^{19} см^{-3} уравнение может быть упрощено следующим образом:

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

Уравнение для междоузельного азота принимает вид

$$\frac{\partial C_{N_i}}{\partial t} = D_N^{\text{эфф}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_{N_i} - \frac{\partial C_{N_s}}{\partial t}.$$

Аналогичным образом записывается уравнение для междоузельного арсенида. Как необходимый компонент модели выступают качественная и количественная оценки потока «вытесненного» арсенида на поверхность и его дальнейшей десорбции. Очевидно, что количество образующегося за одну секунду междоузельного арсенида As_i пропорционально величине

$$\frac{\partial C_{N_s}}{\partial t}.$$

Одним из основополагающих аспектов моделирования процесса конвертации в нашем случае является необходимость в оценке изменений эффективных коэффициентов диффузии азота и арсенида в процессе изменения процентного соотношения узельного арсенида и азота. Для построения подобной модели необходимы значения коэффициентов диффузии азота и арсенида в GaN. Нам неизвестны опубликованные результаты по определению данных коэффициентов.

Значения для коэффициентов прямой K_1 и обратной K_2 реакции kick-out оценивались нами на основе источников [10; 11] и их соответствия полученным в наших экспериментах концентрационным профилям. Оценка отношений между данными коэффициентами при разных значениях соотношений узельного арсенида и азота в структурах GaN_xAs_{1-x} осуществлялась по результатам данной работы [15]. В условия установившегося равновесия оценка отношения между значениями K_1 и K_2 для концентрации азота в GaAs в районе 0,3 % дает значение порядка 1, при увеличении же концентрации азота до 3 % отношение $\frac{K_1}{K_2}$ возрастает почти на порядок. Нами использована линейная экстраполяция данных для определения диапазона данного отношения при концентрации азота в структуре в районе 100 % (то есть фактически уже соединения GaN).



Таким образом, значение соотношения коэффициентов $\frac{K_1}{K_2}$ для соединения GaN с растворенным арсенидом составляет приблизительно от 50 до 100 единиц. Подобная неопределенность является следствием недостаточного количества опубликованных данных исследований в этой области. Значение коэффициента обратной реакции, кроме того, может быть определено на основе модели, предложенной в работе [16]. Полученное значение (порядка 10^{-27}) совпадает с найденными нами в результате подбора данного коэффициента в аспекте минимального значения для поддержки реакции механизма kick-out.

Знание значений отношения $\frac{K_1}{K_2}$ необходимо для учёта в математической модели конвертации соединения GaAs в GaN, и следовательно, постоянного изменения соотношения коэффициентов реакции механизма kick-out в зависимости от концентрационных соотношений узельного азота и арсенида. Этот же основополагающий аспект моделирования процесса конвертации в нашем случае обуславливает необходимость в оценке изменений эффективных коэффициентов диффузии азота и арсенида в процессе изменения процентного соотношения узельного арсенида и азота. Для построения подобной модели необходимы значения коэффициентов диффузии азота и арсенида в GaN.

Нам неизвестны опубликованные результаты по определению данных коэффициентов. Оценка коэффициента диффузии азота в GaN может быть осуществлена на основе работ [17; 18], где определены значения миграционных барьеров, в частности для азота, при диффузии по междоузлиям в GaN. Полученное значение — одного порядка с эффективным коэффициентом диффузии азота в GaAs [10; 11].

Оценить коэффициент диффузии азота в GaN можно с помощью исследований [17; 18], в которых определены значения миграционных барьеров для диффузии азота по междоузлиям в GaN для разных зарядовых состояний. Значение высоты миграционного барьера для междоузельного азота в GaN составляет 2,4 эВ для нейтрального междоузельного атома и 1,6 эВ для атома с зарядом -1 . В нашей математической модели мы использовали значение для состояния -1 . Знание высоты миграционного барьера позволяет оценить значения коэффициента диффузии междоузельного азота - его величина $10^{13} \text{ см}^2/\text{с}$ одного порядка с эффективным коэффициентом диффузии азота в GaAs [10; 11].

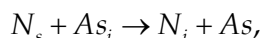
Значения для аналогичных оценок коэффициента диффузии арсенида в GaN нам неизвестны. Однако благодаря решению системы при разных значениях коэффициента диффузии становится возможным выяснить приемлемое и физически обоснованное значение. Мы опирались на тот факт, что полученные пленки GaN в результате нитридации подложки GaAs содержат арсенид (по разным оценкам до 10 %) в узлах подрешетки галлия, следовательно, коэффициент диффузии арсенида по междоузлиям GaN недостаточно высок для того,



чтобы в процессе нитридации практически весь поток образующегося междуузельного арсенида выходил на поверхность кристалла и десорбировался.

Неопределенность в оценке коэффициента диффузии междуузельного арсенида в соединении $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ в достаточной степени снимается необходимым условием накопления арсенида в приповерхностном слое и его активной десорбцией при кратковременном нагреве в вакууме при температуре выше 750°C , что накладывает на значение коэффициентов реакций kick-out определенные ограничения.

При избытке междуузельного арсенида в поверхностных слоях его концентрации достаточно для поддержания уровня обратной реакции



что и приводит к формированию соединения $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x \approx 0,9 \div 0,95$). Кратковременный нагрев в вакууме (без атмосферы азота) при температуре $700 - 750^\circ\text{C}$ способствует выходу «остаточного» арсенида на поверхность и его дальнейшей десорбции, в результате чего значение x становится практически равным 1, что подтверждается также исчезновением в спектрах фотолюминесценции полученной структуры полосы при 2,5 эВ, связываемой с внедрением арсенида с структуру GaN [8].

Расчет и эксперимент

На рисунке 1 представлены теоретически рассчитанные и экспериментальные концентрационные профили структур GaN/GaAs после нитридации при температуре 750°C в течение 1 ч. В приповерхностной области толщиной около 200 \AA наблюдается «ступенька» концентрационного профиля арсенида. Это связано, как описано выше, с недостаточной скоростью десорбции арсенида из приповерхностного слоя в газовую фазу и вследствие этого с накоплением междуузельных атомов арсенида (As_i) с максимумом приблизительно в $0,2 \text{ мкм}$ в глубине от поверхности образца. Это приводит к заметному усилению интенсивности обратной реакции механизма kick-out и в значительной мере препятствует внедрению азота в подрешетку арсенида, формированию в результате соединения $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x \approx 1 \div 10$).

Достаточно точное совпадение теоретических и экспериментальных кривых профилей распределения позволяет говорить о соответствии математической модели основным процессам, происходящим в поверхностном слое подложки GaAs.

С целью активизации десорбции междуузельного арсенида на втором этапе температура кратковременно (до 10 мин) повышалась до 800°C с одновременным прекращением подачи азота и ввода в газовую фазу системы NH_3 , что в совокупности с повышением вакуума приводило к активной десорбции атомов As_i и, как следствие, встраиванию атомов азота в узлы и формированию таким образом соединения GaN на подложке GaAs.

На рисунке 2 приведен график теоретических концентрационных профилей арсенида и азота в поверхностном слое подложки в сравнении с экспериментально полученными данными после кратковремен-



ного нагрева образцов в атмосфере NH_3 . Очевидно исчезновение «ступеньки» и в теоретических и в экспериментальных кривых, что подтверждает действенность предложенной математической модели описания процессов, связанных с нитридизацией подложки GaAs, и отражает процесс преобразования структуры $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ в структуру GaN/GaAs.

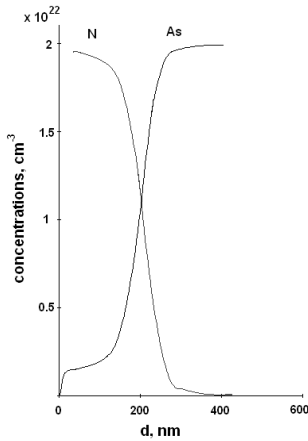


Рис. 1. Концентрационные профили структуры $\text{GaN}_x\text{As}_x/\text{GaAs}_{1-x}$

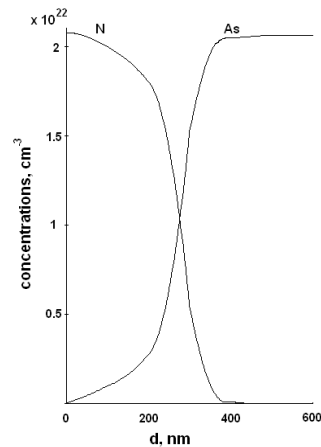


Рис. 2. Концентрационные профили структуры GaN/GaAs

Заключение и выводы

Представленная в работе математическая модель процесса нитридизации подложек GaAs в достаточно высокой степени точно соответствует экспериментальным данным — теоретически рассчитанные кривые оже-спектров хорошо совпадают с результатами измерений концентрационных профилей структур GaN/GaAs, полученных в результате процесса нитридизации подложек GaAs. Оценены ключевые параметры математической модели конвертации поверхностных слоев подложки GaAs в соединение GaN. На основе сравнительного анализа теоретических и экспериментальных данных определены оптимальные параметры нитридизации для получения структур GaN/GaAs с толщиной слоя GaN около 0,2 мкм: температура нитридизации — 750–800 °С в разряде азота, время ≈ 1 ч. Кроме того, математическая модель позволяет обосновать необходимость в дополнительном этапе нитридизации — кратковременном температурном отжиге полученных структур в высоком вакууме при температуре около 800 °С для активизации десорбции атомов арсенида из приповерхностной области соединения $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($x \approx 1 \div 10$) и последующего формирования соединения GaN.

Список литературы

1. Kidalov V. V. et al. Properties of cubic GaN films obtained by nitridation of porous GaAs (001) // Phys. Stat. Sol. (a). 2005. Vol. 202. P. 1668.



2. Кидалов В. В. и др. Ультрафиолетовая люминесценция тонких пленок GaN, полученных методом радикало-лучевой геттеризирующей эпитаксии на пористых подложках GaAs(111) // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. С. 1303–1304.

3. Georgakilas A. et al. 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.

4. Atsushi Masuda et al. NH₃-Plasma-Nitridation Process of (100) GaAs Surface Observed by Angle-Dependent X-ray Photoelectron Spectroscopy // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. Vol. 34, Part 1, № 2B. P. 1075–1079.

5. Bablu K. Ghosh et al. Reduced-stress GaN epitaxial layers grown on Si (1 1 1) by using a porous GaN interlayer converted from GaAs // Journal of Crystal Growth, 2003. Vol. 249. P. 422–428.

6. Kotlyarevski M. B. et al. Journal of Applied Spectroscopy. 2002. Vol. 69.

7. Kidalov V. V., Sukach G. A., Revenko A. S. The structure and luminescence of GaN films prepared by radical beam epitaxy on porous GaAs(111) substrates // Russian Journal of Physical Chemistry. 2003. Vol. 77. P. 1677–1678.

8. Tsatsulnikov A. F. et al. Formation of GaAsN nanoinsertions in a GaN matrix by metal-organic chemical vapour deposition // Semicond. Sci. Technol. 2000. Vol. 15. P. 766–769.

9. Amimer K. et al. Single-crystal hexagonal and cubic GaN growth directly on vicinal (001) GaAs substrates by molecular-beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 2580–2582.

10. Bösker G. et al. Diffusion of Nitrogen from a Buried Doping Layer in Gallium Arsenide Revealing the Prominent Role of As Interstitials // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 81. P. 3433–3446.

11. Stolwijk N. A. et al. Self-diffusion on the arsenic sublattice in GaAs investigated by the broadening of buried nitrogen doping layers // Physica B. 1999. Vol. 273–274. P. 685–688.

12. Gosele U., Morehead F. Diffusion of zinc in gallium arsenide // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52. P. 4617–4619.

13. Bracht H., Stolwijk N. A., Mehrer H. Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 16542–16560.

14. Gösele U. Fast Diffusion in Semiconductor // Annual Review of Material Science. 1988. Vol. 18.

15. Ahlgren T. et al. Concentration of interstitial and substitutional nitrogen in GaN_xAs_{1-x} // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 2314–2316.

16. Waite T. R. Phys. Rev. 1957. Vol. 107. P. 463.

17. Zapoly P., Pandey R., Galez J. D. An interatomic potential study of the properties of gallium nitride // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. Vol. 9. P. 9517–9525.

18. Limpijumnong S., Van de Walle C. G. Diffusivity of native defects in GaN // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 35207-1-11.

Об авторе

Андрей Сергеевич Ревенко — канд. физ.-мат. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: andy.revenko@gmail.com

About the author

Dr Andrey Revenko, ass. prof., Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: andy.revenko@gmail.com