

06;10

## Образование нитридов на поверхности монокристаллического GaAs в криогенной жидкости при облучении ультразвуком

© Р.К. Савкина, А.Б. Смирнов

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины,  
Киев, Украина  
E-mail: r\_savkina@isp.kiev.ua

Поступило в Редакцию 26 июня 2014 г.

Представлен разработанный авторами и успешно примененный метод структурирования поверхности полупроводника, в основе которого лежит применение явления кавитации, возбужденной в жидкости сфокусированным ультразвуком. Установлено, что на поверхности образцов монокристаллического (001) GaAs, помещенного в жидкий азот, в котором при помощи сфокусированных ультразвуковых колебаний частотой  $\sim 1$  MHz и мощностью  $\sim 15$  W/cm<sup>2</sup> возбуждалось явление кавитации, образуется субмикронный рельеф — волнообразные и концентрические структуры высотой до 300 nm с небольшими округлыми выпуклостями. Данные спектров комбинационного рассеивания и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтверждают образование соединения GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> с содержанием азота на уровне 5–7%.

Акустическая кавитация в вязкой среде, как эффективный способ кумуляции энергии ультразвука (УЗ), нашла прикладное применение в химии [1], медицине [2], а также в пищевой промышленности [3] и в технологии очистки [4]. Локальная плотность энергии в кавитирующей жидкости, выраженная в виде температуры и давления, в теоретическом приближении достигает неограниченных величин. Экспериментально зафиксированные значения температуры и давления составляют  $\sim 5000$  K и  $\sim 1000$  bar соответственно [1]. Кроме того, кавитация является источником таких эффектов, как сонолюминесценция, инжектирование жидкости из области схлопывающегося пузырька со скоростью более 330 m/s, генерация мощных ударных волн. Стабильность и простота в сочетании с экстремальными энергетическими параметрами обуславливают растущий интерес к данному явлению.

Особенно это касается области сонохимического синтеза наноструктурированных материалов [1,5–7].

С первых опытов В. Ричардса (W.T. Richards) и А. Лумиса (A.L. Loomis) по выделению молекулярного иода из раствора иодида калия ультразвук применяют для инициирования химических реакций с высоким энергетическим порогом в жидком прекурсор [5]. Применение ультразвука в химическом синтезе позволяет ускорить реакцию, использовать менее агрессивные условия, уменьшить количество стадий в сравнении с обычными методами и открывает возможность альтернативного хода реакций. С другой стороны, совместное действие факторов, сопровождающих явление кавитации, позволяет применять ее для структурирования поверхности твердого тела вплоть до образования новой фазы. Например, было обнаружено эффективное гидрирование/дейтерирование, а также имплантация ионами  $N^+$  и  $Ag^+$  металлических порошков (Pd, Ag, Ta, Pt, Au), растворенных в обычной  $H_2O$  или тяжелой  $D_2O$  воде, в которой возбуждалось явление кавитации [8]. Комбинация ультразвуковой кавитации с СВЧ-облучением (2.45 GHz)  $n$ -додекана ( $C_{12}H_{26}$ ) позволяет осадить алмазоподобную пленку углерода на кремниевую подложку [9]. Сообщают также о сонохимическом синтезе микрокристаллов алмаза из суспензии порошкового графита в  $C_nH_mO_x$  [10].

В предыдущих работах мы показали, что обработка полупроводниковых монокристаллов (Si, GaAs) в кавитирующем азоте [11,12] приводит к образованию наноструктур, а также новых соединений на поверхности образцов. Было установлено, что энергии ультразвуковой кавитации достаточно для каталитической диссоциации молекулы азота, атомы которого впоследствии встраиваются в матрицу обрабатываемых полупроводниковых материалов, образуя при этом химическую связь [11]. В данной работе монокристаллический GaAs подвергался воздействию кавитирующей криогенной жидкости с целью управляемого синтеза на его поверхности соединения  $GaAs_{1-x}N_x$ . Развитие нового способа нитридации поверхности GaAs путем кумуляции ультразвуковой энергии наряду с известными методами на основе химических и плазменных технологий [13] является задачей, актуальность которой обусловлена эффективностью применения соединения GaN в качестве пассивирующего покрытия для GaAs. Следует также отметить практическую ценность твердых растворов  $III-V_{1-x}-N_x$ , для которых эффект изменения ширины запрещенной зоны в интервале энергий, перекрыва-

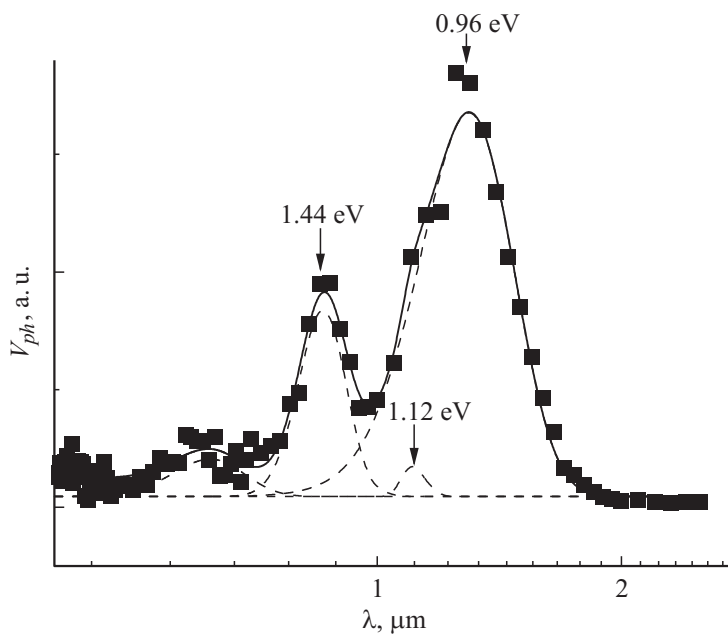
ющем диапазон солнечного излучения, при незначительном изменении процентного содержания азота ( $x$ ) реализуется в мультиспектральных фотодетекторах и высокоэффективных солнечных элементах [14].

Ультразвуковая обработка образцов проводилась в специальном низкотемпературном реакторе [11], конструкция которого обеспечивала ввод УЗ в криогенную жидкость. Исходная ультразвуковая интенсивность не превышала  $1 \text{ W/cm}^2$ . Для повышения ультразвуковой мощности была применена фокусирующая система с коэффициентом усиления  $\sim 60$ . С учетом акустических потерь ультразвуковая интенсивность в фокусе составила величину  $\sim 15 \text{ W/cm}^2$ . Образцы монокристаллического, полужолирующего (001) GaAs ( $\rho > 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ) помещались непосредственно в жидкий азот, в область фокусировки УЗ не более чем на 1 н.

Для образцов GaAs в исходном состоянии, а также после ультразвуковой обработки измерялись спектральные характеристики сигнала фотоэдс. Измерения проводились при слабом уровне возбуждения на частоте 300 Hz селективным усилителем с синхронным детектором. Образцы освещались однородным монохроматическим светом из области длин волн  $\lambda = 0.5\text{--}2 \mu\text{m}$ .

Было установлено, что сигнал фотоэдс не наблюдается при освещении исходных образцов. Обработка арсенида галлия в кавитирующем азоте приводит к появлению сигнала фотоэдс в широком диапазоне  $\lambda$  — от 0.5 до  $2 \mu\text{m}$  (рис. 1). Для определения положения и интенсивности компонент, составляющих спектр fotocувствительности, была применена процедура подгонки с использованием функции Лоренца. Спектры имеют сложную форму и могут быть описаны суммой трех лоренцианов. Энергия, определенная для каждого лоренциана, составила соответственно 1.44 eV (пик A), 1.12 eV (пик B), 0.96 eV (пик C).

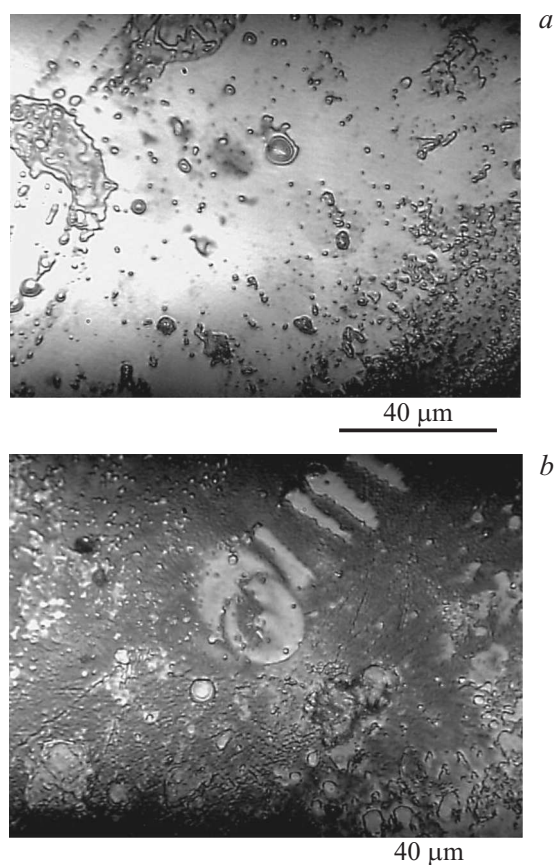
Дополнительные исследования морфологии и элементного состава поверхности арсенида галлия до и после обработки, а также данные изучения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) показали следующее. На микрофотографиях поверхности обработанных образцов GaAs (рис. 2) хорошо видны характерные области воздействия кавитирующей жидкости. Причем индуцированные кавитацией изменения показали зависимость как от длительности воздействия, так и от мощности и частоты возбуждающего кавитацию ультразвука. Обработка минимальной длительности 5–10 min (при 1–3 MHz) приводила к появлению небольших хаотически расположенных углублений на



**Рис. 1.** Спектр фотоэкс типичного образца (001) GaAs после обработки в кавитирующем азоте в течение 30 min, акустическая мощность в фокусе  $15 \text{ W/cm}^2$ .

поверхности. При увеличении длительности обработки поверхности до 1 h при той же частоте и максимальной мощности наблюдалось образование субмикронного рельефа — волнообразных и концентрических структур с небольшими округлыми выпуклостями. Зафиксированы отдельно расположенные концентрические структуры с размерами  $5\text{--}10 \mu\text{m}$ . Реконструкция поверхности методом ACM (Digital Instruments NanoScope IIIa) позволила определить, что уровень структурированной поверхности расположен заметно ниже исходного уровня поверхности.

Исследование элементного состава обработанных в кавитирующей жидкости образцов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (JSM-6490) указало на присутствие азота в структурированных слоях арсенида галлия на уровне  $5\text{--}7\%$  и вплоть до  $14\%$  в локализованных областях.



**Рис. 2.** Микрофотографии (микроскоп NV2E, Carl Zeiss Jena) поверхности арсенида галлия, обработанного в кавитирующем азоте при акустической мощности в фокусе  $15 \text{ W/cm}^2$ : *a* — в течение 30 min, *b* — в течение 60 min.

Исследование спектров КРС (значения частот кристаллических колебаний представлены в таблице) образцов GaAs в исходном состоянии и после обработки в кавитирующем азоте позволило определить следующее. Спектр КРС исходного образца имеет одномодовый характер. Обнаруженная линия при  $\approx 292 \text{ cm}^{-1}$  соответствует разрешенной

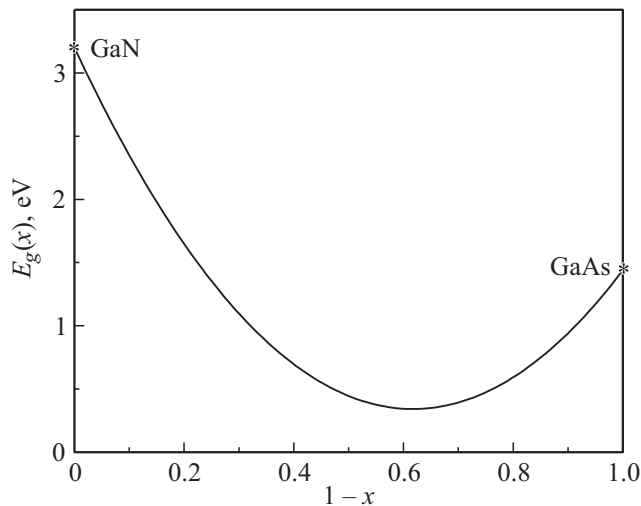
Значения частот кристаллических колебаний образцов (001) GaAs в исходном состоянии и после обработки в кавитирующем азоте

Исходный образец (001)GaAs	Обработанный образец (001) GaAs (режим: 3MHz, 50 min)
295 cm <sup>-1</sup> (LO1)	281 cm <sup>-1</sup> (LO1, Ga–As) 267 cm <sup>-1</sup> (TO1, Ga–As) 276 cm <sup>-1</sup> (LO <sub>f</sub> , свернутая мода, „folded“) 255 cm <sup>-1</sup> (LO <sub>c</sub> , ограниченная мода, „confined“) 426 cm <sup>-1</sup> (Ga–N) 475 cm <sup>-1</sup> (Ga–N)

*Примечание.* Спектры КРС получены в геометрии обратного рассеяния на двухрешеточном спектрометре при комнатной температуре. Возбуждение — Ar<sup>+</sup>-лазер,  $\lambda = 514.5$  nm. Спектральное разрешение 2 cm<sup>-1</sup>. Сигнал регистрировался в режиме счета фотонов.

в используемой геометрии моде, связанной с продольным оптическим фононом (LO1). Спектры КРС обработанных образцов GaAs приведены и проанализированы в работе [11]. Здесь мы укажем только основной результат. А именно, после обработки полученные спектры имеют многомодовый характер, обусловленный вхождением азота в решетку матрицы и образованием упорядоченной системы микрокластеров (GaN)<sub>m</sub>(GaAs)<sub>n</sub>,  $n = m = 1$ , в результате чего матрица деформируется. При этом нарушаются правила отбора, что сопровождается появлением запрещенных мод, а также регистрируются дополнительные „свернутые“ фононные моды, появление которых связывают с упорядочением атомов азота при образовании твердого раствора, в особенности при превышении его концентрацией уровня растворимости ( $\sim 1\%$ ). Прямым подтверждением вхождения азота в решетку GaAs является появление мод, соответствующих связи Ga–N (см. таблицу).

На основании анализа приведенных результатов можно пояснить особенности спектров фотоэдс, наблюдаемых для обработанных образцов. Как известно, эдс, возникающая в полупроводнике при поглощении в нем электромагнитного излучения, обусловлена пространственным разделением генерируемых носителей заряда. Образцы освещались равномерно и диффузной составляющей фотоэдс можно пренебречь. Приконтактные области также не участвовали в формировании сигнала фотоэдс. Очевидно, измеряемый сигнал фотоэдс обусловлен привне-



**Рис. 3.** Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для соединения  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , рассчитанная по выражению  $E_g(x) = xE_g^{\text{GaAs}} + (1-x)E_g^{\text{GaN}} - bx(1-x)$  [16],  $E_g^{\text{GaAs}} = 1.44 \text{ eV}$ ,  $E_g^{\text{GaN}} = 3.2 \text{ eV}$ ,  $b = 7.5 \text{ eV}$ .

сенной путем обработки полупроводника в кавитирующей жидкости **неоднородностью. Возникающее в области неоднородности (в нашем случае — по химическому составу) электрическое поле ускоряет генерируемые излучением носители.** В результате фотоносители разных знаков пространственно разделяются. Можно предположить, что эффект только усиливается вследствие существенного (на порядок величины) отличия подвижности и диффузионной способности электронов и дырок в арсениде галлия и твердом растворе нитридов элементов, его составляющих.

Возвращаясь к спектральному распределению фотоэдс (рис. 1), следует отметить, что положение пика А (1.44 eV) близко к значению ширины запрещенной зоны арсенида галлия при  $T = 300 \text{ K}$  [15]. Очевидно, фотоотклик в более длинноволновой области ( $1-2 \mu\text{m}$ ) может быть связан с обсуждаемым эффектом внедрения азота в решетку GaAs. Как известно, введение азота в арсенид галлия приводит к существенному изменению ширины запрещенной зоны  $E_g$  соединения  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

(например, [16]). Более того, наблюдается аномальная зависимость  $E_g$  от состава  $x$ . При увеличении  $x$  величина  $E_g$  уменьшается и достигает минимального значения  $\sim 0.3$  eV при  $x \sim 40\%$  (рис. 3). Предположим, что пики фоточувствительности  $B$  и  $C$  в области  $(1-2\mu\text{m})$  на спектре фотоэдс (рис. 1) обусловлены поглощением в  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Тогда, воспользовавшись выражением для  $E_g(x)$ , приведенным в подписи к рис. 3, можно оценить соответствующие значения  $x$ . Они близки к значениям, полученным методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для корректного определения параметра  $x$  из спектров фотоэдс необходимо учитывать, что раствор  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  по отношению к GaAs обычно находится в состоянии механического растяжения, влияющего на ширину запрещенной зоны  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  в сторону уменьшения [17].

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Установлено, что на поверхности монокристаллического арсенида галлия, структурированной в результате ультразвуковой обработки в жидком азоте, образуется твердый раствор  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Содержание азота в структурированных таким образом слоях GaAs находится на уровне 5–7% и локально вплоть до 14%. Пространственное варьирование распределения азота приводит к возникновению барьерной фотоэдс в структурированных слоях арсенида галлия. В обработанном заявленным способом материале происходит расширение спектрального диапазона фоточувствительности GaAs в длинноволновую область до  $2\mu\text{m}$ .

## Список литературы

- [1] Xu H., Zeiger B.W., Suslick K.S. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 2555–2567.
- [2] Miller D.L. // Progress in biophysics and molecular biology. 2007. V. 93. N 1. P. 314–330.
- [3] Chemat F., Khan M.K. // Ultrasonics Sonochemistry. 2011. V. 18. N 4. P. 813–835.
- [4] Kanegsberg B., Kanegsberg E. (Ed.) Critical Cleaning Process Applications Management Safety and Environmental Concerns. CRC press, 2011.
- [5] Bang J.H., Suslick K. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 1039–1059.
- [6] Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. // Russian Chemical Reviews. 2007. V. 76. P. 133–151.
- [7] Savkina R.K. // Recent Patents on Electrical & Electronic Engineering. 2013. V. 6. N 3. P. 157–172.



- [8] *Arata Y., Zhang Y.-Ch.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. N 13. P. 2416–2418.
- [9] *Nomura S., Toyota H.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. N 22. P. 4503–4505.
- [10] *Khachatryan A.Kh., Aloyan S.G., May P.W., Sargsyan R., Khachatryan V.A., Baghdasaryan V.S.* // Diamond & Related Materials. 2008. V. 17. P. 931–936.
- [11] *Savkina R.K., Smirnov A.B.* // J. Physics. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 425 301–6.
- [12] *Savkina R.K.* // Functional Materials. 2012. V. 19. N 1. P. 38–43.
- [13] *Berkovits V.L., Paget D., Karpenko A.N., Ulin V.P., Tereshchenko O.E.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 022 104–3.
- [14] *Sciana B., Zborowska-Lindert I., Pucicki D., Boratynski B., Radziejewicz D., Tlaczala M., Serafinczuk J., Poloczek P., Sek G., Misiewicz J.* // Opto-Electron. Rev. 2008. V. 16. P. 1–7.
- [15] [www.matprop.ru/GaAs\\_bandstr](http://www.matprop.ru/GaAs_bandstr)
- [16] *Tisch U., Finkman E., Salzman J.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 463–465.
- [17] *Gorczyca I., Christensen N.E., Svane A.* // Sol. State Comm. 2005. V. 136. P. 439–449.