

## Исследование слоев GaN, легированных атомами As, полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений

© 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. Hoffmann\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\*Technische Universität Berlin,

D-10623 Berlin, Germany

(Получена 28 декабря 1998 г. Принята к печати 30 декабря 1998 г.)

Исследовались условия внедрения As в слои GaN, выращенные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Показано, что осаждение GaAs на поверхность GaN приводит к снятию напряжений в слое GaN. Заращивание тонкого слоя GaAs слоем GaN при высокой температуре приводит к диффузии атомов As в GaN, вызывает формирование толстой однородно легированной области GaN:As и обуславливает появление в спектре фотолуминесценции интенсивной полосы с максимумом при  $\sim 2.5$  эВ.

Созданию светоизлучающих приборов, работающих в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, посвящено в последнее время значительное число работ. Во многом это обусловлено широкими перспективами использования таких приборов в цветном телевидении, в устройствах памяти. Наибольший прогресс связан с использованием структур на основе системы InGaN–GaN, которая позволяет варьировать энергию излучения в диапазоне  $\hbar\omega = 1.96 \div 3.5$  эВ. На основе этой системы были созданы светодиоды, работающие от зеленой до ультрафиолетовой области спектра. Было показано наличие лазерной генерации в ультрафиолетовой и синей области спектра. Однако создание лазеров в зеленой области спектра требует более высокого содержания InN (более 35 мол%) в активной области InGaN. В этом случае слишком большое рассогласование в параметрах решетки с GaN приводит к трудностям в выращивании таких слоев, к ухудшению структурных и, следовательно, оптических характеристик активной области InGaN и к деградации приборных характеристик. Это обуславливает необходимость использования альтернативных способов решения проблемы по расширению оптического диапазона приборов на основе GaN.

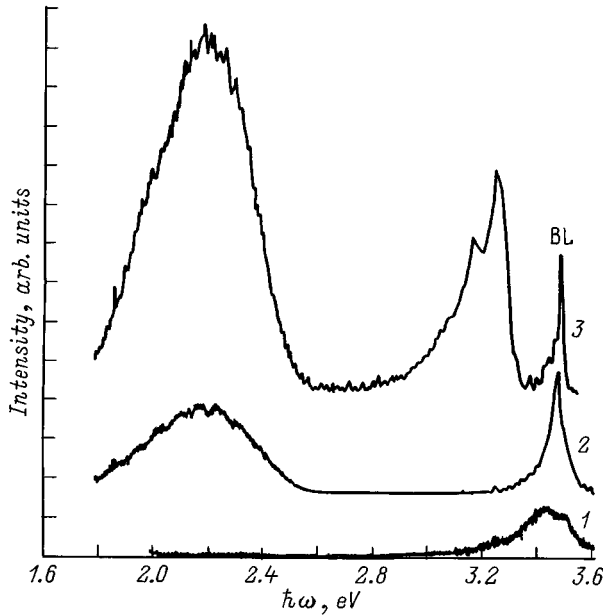
Одним из путей решения задачи является контролируемое управление процессами самоорганизации в напряженных системах. Эти эффекты, приводящие для In-содержащих систем к образованию локальных областей с повышенным содержанием In, позволяют значительно модифицировать их оптические свойства. В традиционной системе InGaAs–AlGaAs было показано формирование когерентных с материалом матрицы квантовых точек (КТ) InGaAs с размерами  $\sim 100$  Å, позволяющих сдвинуть линию фотолуминесценции (ФЛ) вплоть до длины волны  $\lambda \approx 1.3$  мкм, что было невозможно реализовать в случае использования квантовых ям (КЯ) на основе InGaAs [1]. Многочисленные исследования InGaN–КЯ показали, что их оптические свойства определяются рекомбинационными процессами в локальных областях с увеличенным содержанием In [2].

Для системы InAlN–GaN подобная фазовая сепарация позволила получить оптическое излучение в красной области спектра [3].

Наряду с системой InGaN–GaN в последнее время появились работы, посвященные изучению напряженной системы GaAsN–GaN [4]. Такая система характеризуется бóльшим рассогласованием по параметру решетки ( $\sim 25\%$  между GaAs и GaN) по сравнению с InGaN–GaN ( $\sim 12\%$  между InN и GaN). Однако, как показывают теоретические расчеты, уменьшение ширины запрещенной зоны при введении GaAs ( $\sim 150$  мэВ на 1% GaAs) значительно превышает аналогичное значение при InN ( $\sim 25$  мэВ на 1% InN). Таким образом, даже небольшие добавки GaAs позволят значительно уменьшить энергию оптического перехода. Кроме того было показано, что введение As приводит к улучшению транспортных и оптических характеристик слоев GaN [5].

В настоящей работе исследуется процесс внедрения As в эпитаксиальные слои GaN, выращенные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС-гидридной эпитаксии). Показано, что осаждение GaAs на поверхность слоя GaN и его последующее удаление приводит к снятию напряжений и частичной релаксации слоя GaN. Осаждение тонкого слоя GaAs между слоями GaN приводит к формированию локальных областей GaN:As, обуславливающих появление в спектрах ФЛ новой полосы с максимумом при энергии  $\hbar\omega \simeq 2.5$  эВ.

Образцы GaN:As были выращены на сапфировых подложках  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ориентации (0001) в горизонтальном реакторе с индуктивным нагревом, при пониженном давлении 200 мбар. В качестве газа — носителя использовался водород или аргон, в качестве источника элемента III группы — триметилгаллий (ТМГ), в качестве источника азота — аммиак. Источником мышьяка служил Т-бутилларсин (ТБА) или 10%-я смесь арсина (AsH<sub>3</sub>) с водородом. Полученные структуры исследовались методами вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) и фотолуминесценции, которая возбуждалась He–Cd-лазе-



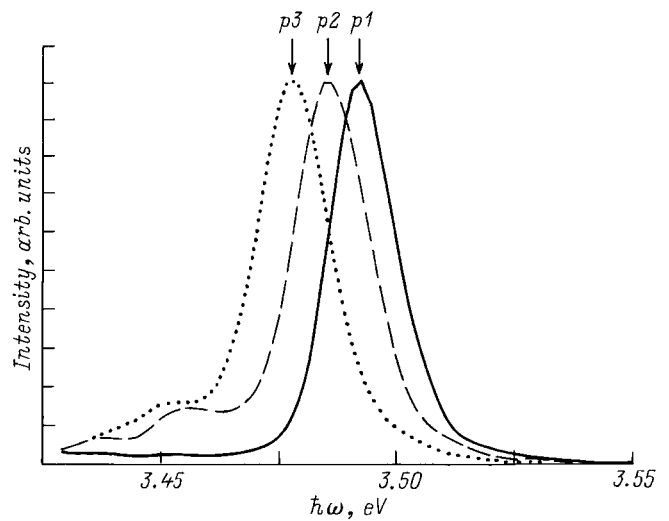
**Рис. 1.** Спектры ФЛ слоев GaN, выращенных в потоке ТБА при температурах  $T_s$ , °C: 1 — 800, 2 — 840, 3 — 1040. Температура измерения  $T = 77$  К.

ром с плотностью мощности накачки  $25 \text{ Вт/см}^2$  и регистрировалась с помощью охлаждаемого фотоэлектронного умножителя. Морфология поверхности и толщины слоев исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Особенность получения твердых растворов GaAsN методом МОС-гидридной технологии заключается в разных условиях роста для GaAs и GaN. Типичные температуры роста для GaAs  $T_s = 600 \div 750^\circ\text{C}$  при соотношении в газовой фазе компонентов III и V групп  $30 \div 100$ , в то время как для получения эпитаксиальных слоев GaN высокого качества аналогичные параметры —  $T_s = 1030 \div 1080^\circ\text{C}$  и  $2000 \div 5000$  соответственно [6]. В связи с этим на начальной стадии исследования изучение процесса внедрения As в GaN началось с выращивания слоев GaN при различной температуре роста в потоке ТБА ( $1.5 \div 15$ )  $\cdot 10^{-4}$  мол/мин. Процедура включала в себя выращивание на сапфировой подложке сначала преднамеренно не легированного слоя GaN толщиной  $2.5 \div 3 \text{ мкм}$  [7], а затем в реактор дополнительно подавался ТБА. На рис. 1 показаны спектры ФЛ данных образцов. Из рисунка видно, что понижение температуры роста при указанных условиях не приводит к значительному изменению интенсивности краевой ФЛ (BL), в то время как обусловленная дефектами синяя линия с максимумом при  $\hbar\omega = 3.25 \text{ эВ}$  исчезает из спектра ФЛ. Таким образом, значительного ухудшения оптических характеристик слоев GaN не происходит. В то же время не наблюдалось появления новых линий ФЛ, обусловленных внедрением атомов As. В спектрах ФЛ образцов, выращенных при меньших потоках ТБА, каких-либо изменений обнаружено не было.

Это может быть обусловлено следующим. Выращивание слоя GaAs (вместо слоя GaN + As) на слое GaN в режиме выключенной подачи потока аммиака в реактор показало, что при одинаковых температуре роста ( $T_s = 800^\circ\text{C}$ ) и потоке ТМГ скорость роста GaAs почти на порядок больше скорости роста GaN. Это означает, что термическое разложение ТБА приводит к появлению в газовой фазе значительно большего количества реакционно-способного мышьяка или его соединений, чем количество реакционно-способного азота, возникающего при разложении аммиака. Процессы взаимодействия в газовой фазе между компонентами элементов V группы с участием ТМГ приводят, вероятно, к образованию устойчивых полимерных продуктов, которые снижают скорость роста и препятствуют внедрению As.

На следующем этапе исследований в качестве источника мышьяка использовалась 10%-я смесь арсина с водородом. Использование  $\text{AsH}_3$  позволило более контролируемо выращивать слои GaAs на GaN. Сначала был выращен слой GaAs толщиной  $\sim 0.6 \text{ мкм}$  на поверхности GaN. Слой GaAs имел поликристаллическую структуру, обусловленную большим рассогласованием параметров решетки между GaAs и GaN. Толщина слоя GaAs была различной на разных участках образца. После травливания GaAs в травителе  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 5:1:1$  нами была исследована ФЛ GaN в различных точках поверхности структуры ( $p1, p2, p3$ ), где толщина первоначально осажденного слоя GaAs была разной (рис. 2). Эффективная толщина слоя GaAs уменьшалась от точки  $p3$  к точке  $p1$ . Видно, что осаждение и последующее травливание GaAs привело к значительному смещению линии ФЛ в длинноволновую сторону, причем положение полосы  $p3$  практически совпадает с положением линии ФЛ свободного экситона в ненапряженном GaN. При этом интегральная интенсивность ФЛ практически не изменилась.



**Рис. 2.** Спектры ФЛ слоя GaN после травливания с его поверхности слоя GaAs. Спектры сняты в различных точках поверхности образца с различающейся эффективной толщиной осажденного GaAs. Температура измерения  $T = 77$  К.

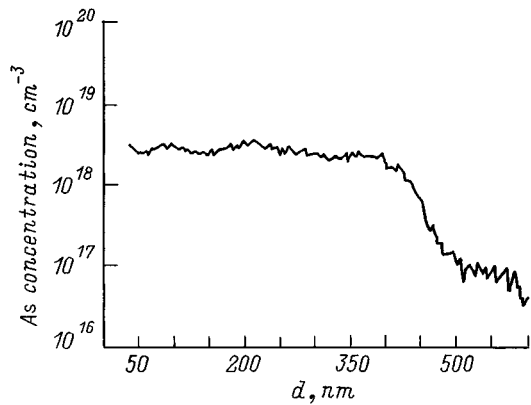


Рис. 3. ВИМС-профиль структуры с промежуточным слоем GaAs толщиной 60 нм в GaN.

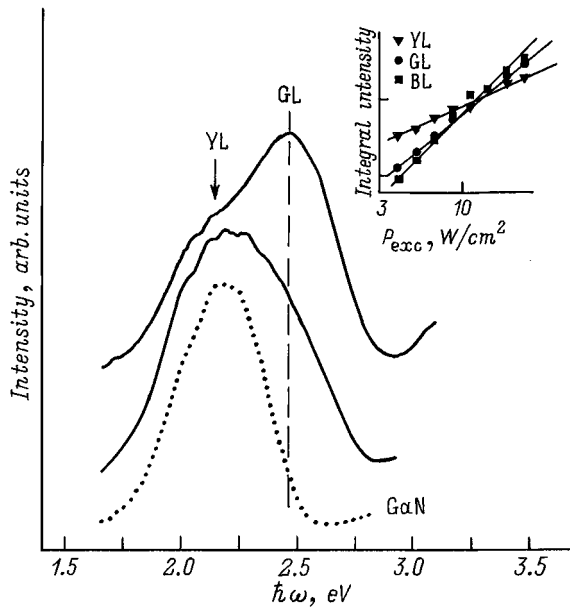


Рис. 4. Спектры ФЛ слоев GaN с различной толщиной осаденного слоя GaAs. На вставке — зависимость интегральной интенсивности линий YL, GL и BL от интенсивности возбуждающего света  $P_{exc}$ . Температура измерения  $T = 77$  К.

Таким образом, осаждение GaAs приводит к частичной релаксации эпитаксиального слоя GaN. Эффективная толщина релаксированного слоя GaN не менее толщины, на которой поглощается свет He–Cd-лазера и которая составляет  $d \approx 0.3$  мкм.

Поскольку выращивание слоев GaN + As одновременно в потоке аммиака и арсина также не дало ожидаемых результатов, был применен другой способ внедрения As в GaN, который заключался в формировании тонких слоев GaAs в матрице GaN. Для этого нами были выращены образцы, в которых тонкие слои GaAs (30 и 60 нм), осаденные на поверхность GaN при  $730^\circ\text{C}$ , зарощивались слоем GaN толщиной  $\sim 50$  нм при  $1030^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что при указанных температурах роста

GaN термически нестабилен в атмосфере водорода без потока аммиака [8]. Поэтому выращивание слоя GaAs и последующего слоя GaN проводилось в атмосфере аргона. На рис. 3 показан ВИМС-профиль такого образца со слоем GaAs толщиной 60 нм. Видно, что в данной структуре вместо тонкого слоя GaAs образовался слой GaN:As толщиной  $\sim 400$  нм со средней концентрацией атомов As  $\sim 3 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что диффузия атомов As либо в течение осаждения слоя GaAs, либо в течение высокотемпературного зарощивания привела к формированию толстого слоя GaN, легированного As. На рис. 4 приведены спектры ФЛ исследованных структур в диапазоне  $\hbar\omega = 1.5 \div 3$  эВ. В спектрах таких структур появляется новая линия (GL) с максимумом при  $\sim 2.45$  эВ [9], интенсивность которой увеличивается с ростом эффективной толщины осаденного слоя GaAs. Необходимо отметить, что эта линия отсутствует в спектрах ФЛ образцов, выращенных при низкой температуре (рис. 1), следовательно, она обусловлена именно внедрением As, а не дефектами, образующимися вследствие низкой температуры роста. Зависимость интегральной интенсивности линии GL от плотности мощности накачки  $P_{exc}$  описывается зависимостью  $I_{GL} \sim P_{exc}^{1.7}$  (см. вставку на рис. 4), что является не типичным для примесной ФЛ (интенсивность линии YL  $I_{YL} \sim P_{exc}$ ) и близко к поведению краевой ФЛ (интенсивность краевой линии BL  $I_{BL} \sim P_{exc}^2$ ). Таким образом, можно предположить, что линия GL обусловлена рекомбинационными процессами в локальных областях GaN:As.

Итак, в работе исследовались условия внедрения As в слои GaN при выращивании методом МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что осаждение GaAs на поверхность GaN приводит к снятию напряжений и частичной релаксации поверхностного слоя GaN. Последующее зарощивание тонкого слоя GaAs слоем GaN при высокой температуре приводит к формированию локальных областей GaN:As, обуславливающих появление в спектре ФЛ новой полосы с максимумом при  $\sim 2.5$  эВ.

### Список литературы

- [1] D.L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O.B. Shchekin, D.G. Deppe. Appl. Phys. Lett., **73**, 2564 (1998).
- [2] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Nakamura. Appl. Phys. Lett., **70**, 981 (1997).
- [3] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki. Appl. Phys. Lett., **73**, 830 (1998).
- [4] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger. Appl. Phys. Lett., **70**, 3558 (1997).
- [5] L.J. Guido, P. Mitev, M. Gherasimova, B. Gaffey. Appl. Phys. Lett., **72**, 2005 (1998).
- [6] R.D. Dupuis. J. Cryst. Growth, **178**, 56 (1997).
- [7] W.V. Lundin, A.S. Usikov, U.I. Ushakov, M.V. Stepanov, B.V. Pushnyi, N.M. Schmidt, V. Tret'yakov, M.V. Maximov, A.V. Sakharov. EW MOVPE VII, Workshop Booklet (Berlin, 1997), F10.

- [8] J.C. Zopler, M.H. Crafword, J. Howard, J. Ramer, S.D. Hersee. Appl. Phys. Lett., **68**, 200 (1996).
- [9] X. Li, S. Kim, E.E. Reuter, S.G. Bishop, J.J. Coleman. Appl. Phys. Lett., **72**, 1990 (1998).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Investigation of GaN layers doped with As grown by metalorganic chemical vapor deposition**

A.F. Tsatsul'nikov, B.Ya. Ber, A.P. Kartashova,  
Yu.A. Kudravtsev, N.N. Ledentsov, V.V. Lundin,  
M.V. Maximov, A.V. Sakharov, A.S. Usikov,  
Zh.I. Alferov, A. Hoffman\*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\*Technische Universität Berlin,  
D-10623 Berlin, Germany

**Abstract** Incorporation of As atoms into GaN layers grown by metalorganic chemical vapor deposition have been investigated. Deposition of GaAs layers on a GaN surface results in stress relaxation of the GaN layer. High temperature annealing of the thin GaAs layer during GaN overgrowth leads to diffusion of As atoms to GaN and results in the formation of GaN:As region exhibiting bright photoluminescence line at  $\sim 2.5$  eV.