

©1995 г.

МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ КУБИЧЕСКОГО GaN НА ПОДЛОЖКАХ GaAs (001) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРАЗИНА

*В.Г.Антипов, А.С.Зубрилов,¹ А.В.Меркулов, С.А.Никишин,
А.А.Ситникова, М.В.Степанов, С.И.Трошков, В.П.Улин, Н.Н.Фалеев*

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

(Получена 23 января 1995 г. Принята к печати 24 января 1995 г.)

Представлены результаты термодинамического анализа процесса взаимодействия атомарного и молекулярного азота, аммиака и гидразина с подложкой GaAs. Показано, что гидразин является эффективным источником химически активного азота. Приведены результаты исследования начальной стадии молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием гидразина в системе GaN/GaAs (001). Полученные результаты свидетельствуют от том, что начальная стадия молекулярно-пучковой эпитаксии GaN на подложках GaAs (001) характеризуется трехмерным зародышеобразованием. Преимущественная первоначальная кристаллографическая ориентация островков и направление их разрастания сохраняются на протяжении всего периода роста. По данным катодоллюминесценции экситонная рекомбинация является доминирующим механизмом при 300 и 77 К.

Введение

Эпитаксиальные методы получения полупроводниковых соединений нитридов III-V в последние годы активно исследуются во многих лабораториях мира. Основной интерес связан с реально открывшимися благодаря совершенствованию техники эксперимента возможностями получения на основе нитридов III-V различных гетероструктур для оптоэлектронных приборов, работающих в широких спектральном и температурном диапазонах [1-3]. В обзорных работах [1-3] отмечается также перспективность использования слоев GaN и твердых растворов в системе Al-Ga-In-N кубической модификации при решении задачи создания эффективных инжекционных излучающих диодов для голубого и ультрафиолетового диапазонов длин волн. Однако физические свойства кубического нитрида галлия (с-GaN) на сегодня недостаточно изучены [4], поэтому активно исследуются и развиваются эпитаксиальные методы его получения на различных подложках, включая GaAs (см., например, [1]). Метод молекулярно-пучковой эпитаксии

¹ Работа частично выполнена в CREE Research EED Inc., 194021, St.Petersburg, Russia.

(МПЭ) и другие эпитаксиальные методы такого рода, реализуемые в условиях высокого и сверхвысокого вакуума, например, МПЭ с использованием газовых или плазменных источников химически активного азота [5,6], позволяют проводить исследования механизмов роста слоев, так как могут быть реализованы в многокамерных установках, оснащенных помимо камеры роста специализированными методиками дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), дифракции медленных электронов (ДМЭ), оже-электронной спектроскопии (ОЭС), фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и другими [3,7,8].

В данной работе приведены результаты исследования начальной стадии МПЭ в системе GaN/GaAs для случая, когда в качестве источника химически активного азота используется гидразин. Данные ДОБЭ и ДМЭ, полученные *in situ* на различных этапах эпитаксии, сопоставляются с данными сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученными *ex situ* с помощью систем Camscap и EM420 соответственно, а также сопоставляются с результатами рентгеноструктурного анализа и катодолюминесценции слоев кубического GaN/GaAs.

1. Экспериментальная установка и техника эксперимента

Все эксперименты по росту и исследованию *in situ* были выполнены на МПЭ-комплексе (рис. 1), состоявшем из: камеры роста ЭП-1201, дополнительно оснащенной турбомолекулярным насосом, системой регулируемого напуска азотсодержащих газов, автоматизированной системой регистрации картин дифракции отраженных быстрых электронов [8] и пирометром IRCON; сверхвысоковакуумной камеры хранения 14 и образцов со шлюзом; аналитической камеры от установки ЭП-1301 с

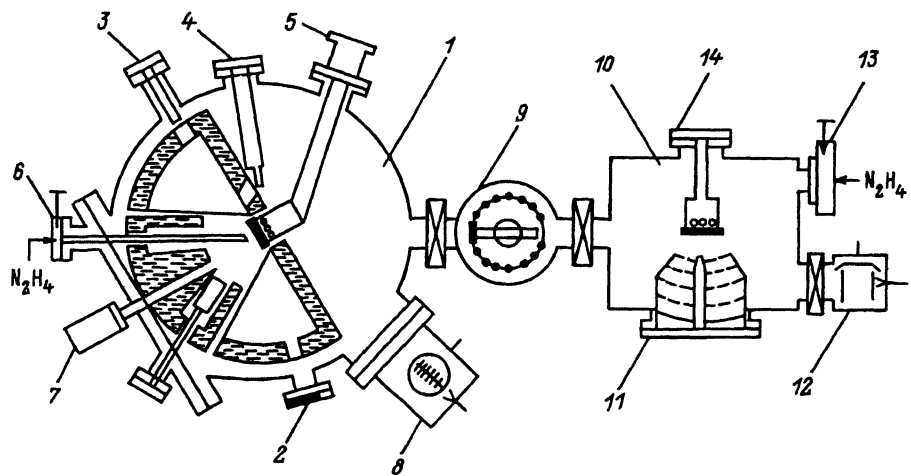


Рис. 1. Схематическое изображение установки для МПЭ GaN.

1 — камера роста с эффузионными ячейками для Ga, As, Si (5 позиций) с системой откачки на базе ионного насоса и титанового сублимационного насоса; 2, 3 — электронная пушка и экран системы ДОБЭ; 4 — квадрупольный масс-спектрометр; 5 — манипулятор с нагревателем; 6 — натекатель с системой напуска гидразина; 7 — пирометр IRCON; 8 — турбомолекулярный насос; 9 — камера перезарядки и хранения образцов; 10 — аналитическая камера с системой откачки на базе ионного насоса и титанового сублимационного насоса; 11 — система ОЭС-ДМЭ; 12 — диффузионный насос; 13 — натекатель с системой выпуска газов; 14 — манипулятор с нагревателем.

системой ДМЭ-ОЭС на базе 4-сеточного энергоанализатора [9]. Базовое давление во всех перечисленных камерах было на уровне 10^{-8} Па, что обеспечивало возможность исследований *in situ* структуры и состава поверхности подложек и слоев методами ДОБЭ, ДМЭ и ОЭС.

Во всех экспериментах эпитаксия осуществлялась на подложках полупроводящего GaAs (001) (точность ориентации порядка 0.5°) производства завода «ЭЛМА» (г. Зеленоград). Высокое качество подготовки подложек на заводе позволяло загружать их в установку МПЭ без предварительного обезжиривания и химического травления. По данным ДОБЭ после удаления естественного окисла с поверхности таких подложек путем прогрева в течение 10–15 мин при температуре порядка 600°C в потоке мышьяка в МПЭ-камере структура поверхности была (2×4) , а по данным ОЭС интенсивность оже-пииков кислорода (510 эВ) и углерода (272 эВ) была ниже уровня шумов спектрометра.

Для испарения мышьяка и галлия использовались стандартные эффузионные ячейки. Предварительная калибровка потока галлия была выполнена по методике [8], основанной на измерении периода временных осцилляций интенсивности рефлекса (00) картины ДОБЭ, полученной *in situ* в камере МПЭ [10]. Для получения химически активного азота использовался коммерчески доступный гидразин.

2. Источник химически активного азота (разработка совместно с фирмой CREE Research EED Inc.)

В настоящее время наибольших успехов при МПЭ GaN исследователи добились, используя химически активный азот, образующийся в процессе возбуждения плазмы в микроволновом диапазоне методом электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) [1–3]. Такой метод эпитаксии получил название ЭЦР-МПЭ [2,5]. Однако поиск новых источников химически активного азота продолжается, так как одним из недостатков источников ЭЦР является достаточно высокая энергия (более 10 эВ) [3] доставляемых к подложке ионов азота. Бомбардировка поверхности подложки ионами азота должна приводить к образованию дополнительных точечных дефектов по сравнению с классической МПЭ, где кинетические энергии поставляемых к подложке атомов и молекул составляют десятки доли эВ. С этой точки зрения использование гидразина является более предпочтительным. О перспективности использования N_2H_4 и его производных (например, диметилгидразина) в качестве источника химически активного азота при выращивании GaN сообщалось в ряде работ [11,12].

3. Термодинамический анализ

Рассматривалось взаимодействие атомарного и молекулярного азота, а также аммиака и гидразина (N , N_2 , NH_3 , N_2H_4) с GaAs при температурах $500\text{--}800^\circ\text{C}$. Основные выводы термодинамического анализа: а) заметное взаимодействие атомарного азота с GaAs возможно уже при давлении $P_{\text{N}} = 10^{-23} \div 10^{-15}$ Па, т.е. независимо от способа возбуждения азотной плазмы GaAs должен активно с ней взаимодействовать; б) в условиях МПЭ взаимодействие GaAs с N_2 невозможно; в) при эффективном давлении NH_3 в области подложки порядка 10^{-2} Па взаимодействие GaAs с NH_3 оказывается возможным,

так как возникающего при диссоциации NH_3 водорода недостаточно для смещения реакции влево (требуется давление по H_2 порядка $10^2 \div 10^3$ Па). Однако, поскольку тепловой эффект этой реакции положителен ($\Delta H_{298}^0 = 25.7$ ккал/моль), а реакция диссоциации аммиака на подложке не достигает равновесия, то можно ожидать, что реальное взаимодействие GaAs с NH_3 должно протекать медленно; г) термодинамически реакция GaAs с N_2H_4 гораздо более выгодна, чем с NH_3 , и можно ожидать полного замещения мышьяка азотом на поверхности GaAs в указанном выше температурном интервале.

4. Условия МПЭ и свойства эпитаксиальных слоев

После удаления естественного окисла с поверхности GaAs (001) подложка охлаждалась до температуры порядка 480°C , а заслонка перед источником мышьяка закрывалась. Затем с помощью натекателя (рис. 1) проводили напуск N_2H_4 до установления стационарного давления в камере роста на уровне $(13.0 \div 1.5) \cdot 10^{-3}$ Па и проводили начальное нитрирование поверхности GaAs. О начале образования на поверхности подложки GaAs слоя GaN судили по появлению дополнительных

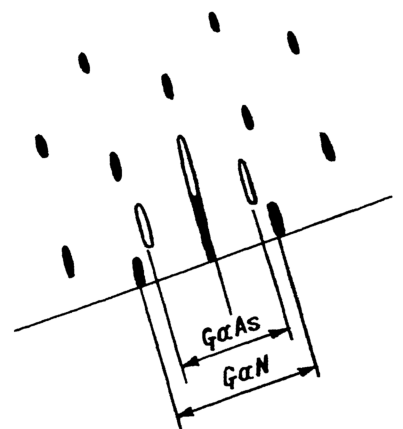
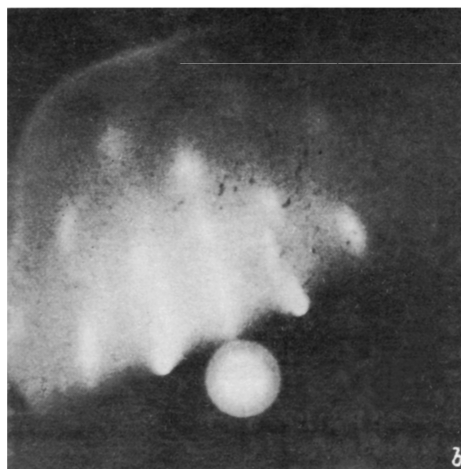
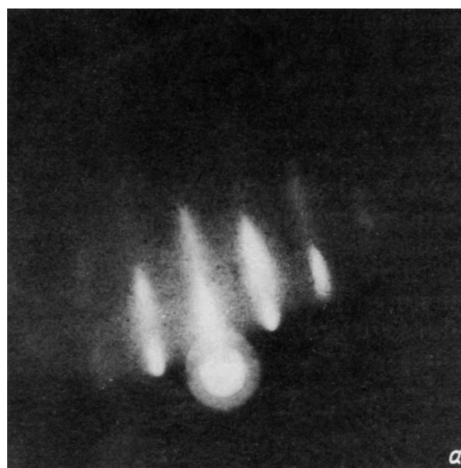


Рис. 2. Картины ДОБЭ при наблюдении в азимуте $[110]$ на этапе нитрирования гидразином подложки GaAs (001). а — поверхность GaAs после удаления естественного окисла; б — начало образования кубического GaN; в — штрих-копия картины ДОБЭ (см. б).

рефлексов в нулевой зоне Лауэ картины ДОБЭ. После выдержки подложки GaAs в потоке гидразина в течение примерно 2 мин возникала дифракционная картина, свидетельствующая об образовании кубического GaN на поверхности GaAs (001) (рис. 2). Время образования сплошного слоя GaN на GaAs практически не зависело от плотности потока гидразина для указанных выше значений стационарного давления в камере роста. Это позволило сделать вывод о том, что в наших экспериментах скорость замещения мышьяка на азот лимитировалась не скоростью диссоциативной адсорбции N_2H_4 , а скоростью диссоциации GaAs.

После стадии низкотемпературного нитрирования проводили нагрев подложки с образовавшимся слоем GaN до температуры порядка $600^\circ C$ и открывали заслонку перед эффузионной ячейкой с галлием. При этом поток галлия и гидразина в дальнейшем поддерживали примерно постоянными на протяжении одного эксперимента, а

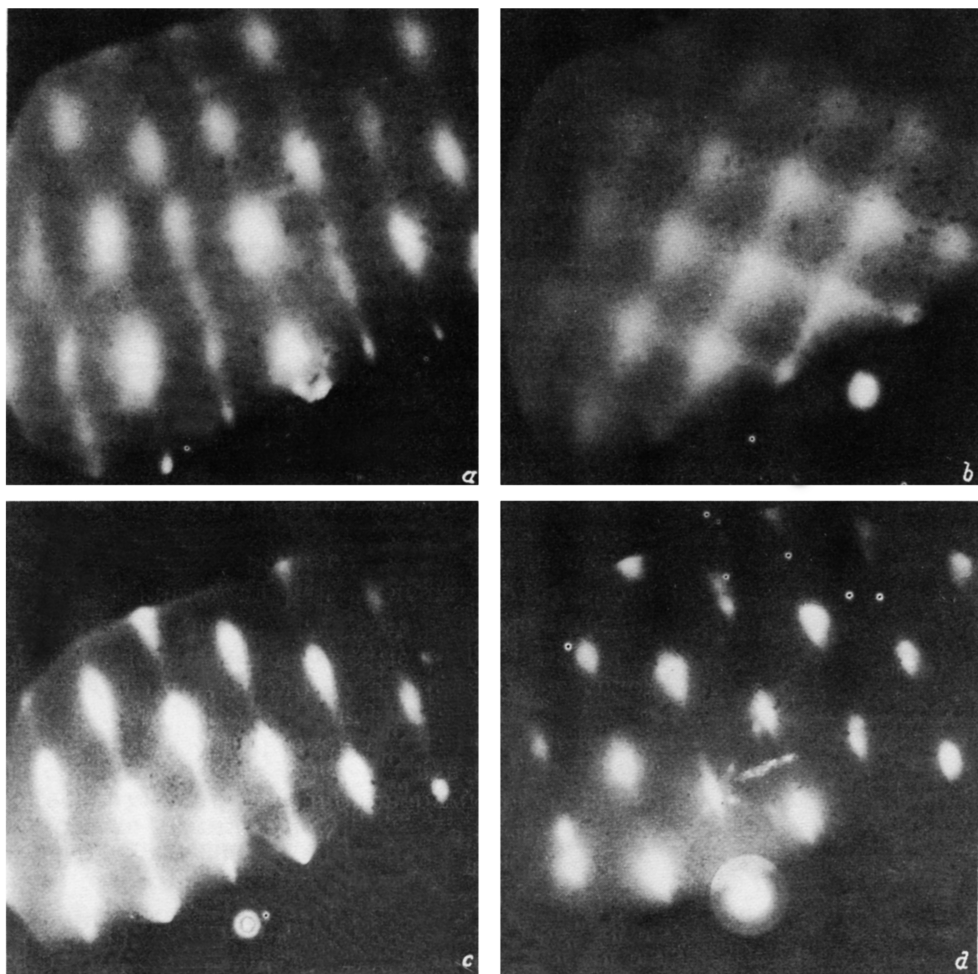


Рис. 3. Картины ДОБЭ для слоев кубического GaN/GaAs (001). Средняя толщина сплошного слоя GaN: *a, b* — $5 \div 20$ нм; *c, d* — $0.5 \div 1.0$ мкм. Азимут наблюдения: *a, c* — $[110]$; *b, d* — $[\bar{1}\bar{1}0]$.

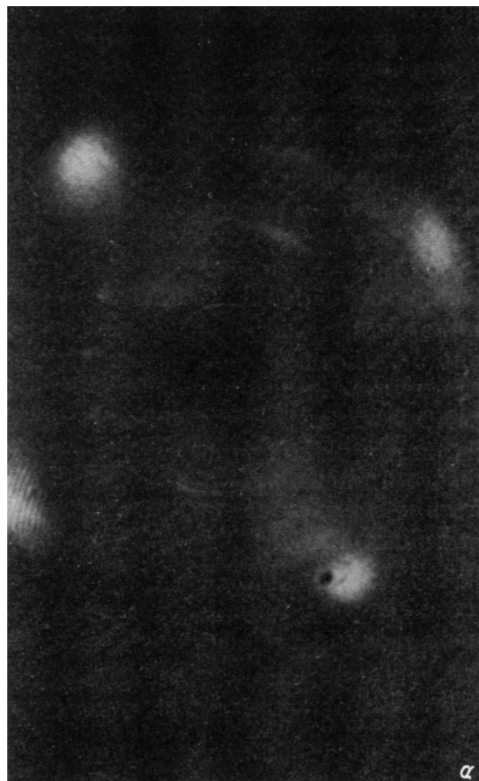


Рис. 4. Картины ДМЭ для слоев кубического GaN/GaAs (001). Толщина слоя GaN: *a* — 10÷20 нм; *b* — 0.5÷1.0 мкм. Энергия электронов — 48 эВ.

от опыта к опыту изменяли только поток атомов галлия в диапазоне $(1\div 3) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Для указанных выше диапазонов плотностей потока галлия и диапазона стационарных значений давлений гидразина и продуктов его разложения в камере роста не наблюдали существенного различия от опыта к опыту в характере изменения картин ДОБЭ и ДМЭ на различных этапах роста. Типичные картины ДОБЭ (рис. 3) свидетельствовали, что начальная стадия МПЭ в описанных выше условиях сопровождается трехмерным зародышеобразованием. После образования сплошного слоя наблюдали слабоконтрастную картину ДМЭ (рис. 4), которая соответствовала кубической симметрии GaN. Данные СЭМ (рис. 5, *a*) и ПЭМ (рис. 6) для сплошных слоев GaN со средней толщиной 10÷20 нм подтвердили наличие на поверхности подложек GaAs (001) островков, размеры которых в ортогональных азимутах $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ отличались примерно на порядок. По данным ПЭМ слой GaN, прилегающие к подложке, имели текстурированный характер. Наблюдалось большое количество сросшихся двойников, вытянутых вдоль направления $[110]$ (рис. 6, *a*). На микродифракционной картине, полученной на слоях GaN со средней толщиной 20 нм, видны соответствующие экстрарефлексы (рис. 6, *b*). Преимущественная первоначальная кристаллографическая ориентация островков и направление их разрастания сохранялись на протяжении всего периода роста, о чем свидетельствовало сохранение первоначального различия картин ДОБЭ в ортогональных азимутах $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ (рис. 3) и данные СЭМ (рис. 5, *b*).

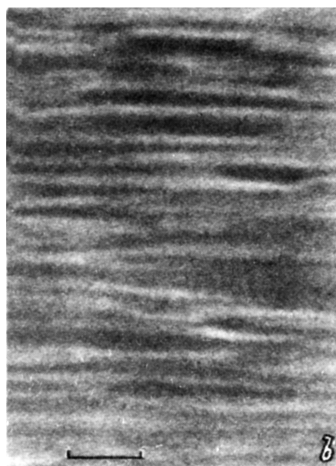


Рис. 5. Фотография в СЭМ поверхности эпитаксимального слоя кубического GaN на подложке GaAs (001). Толщина слоя: а — $10 \div 20$ нм; б — $0.5 \div 1.0$ мкм.

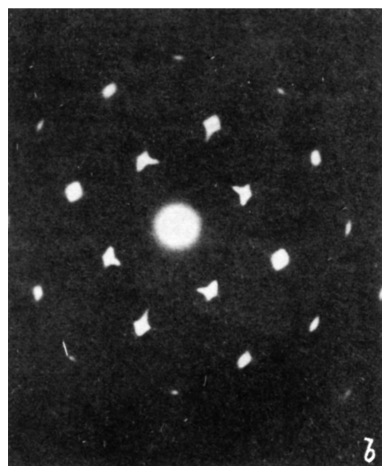
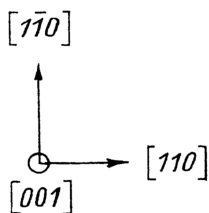


Рис. 6. Результаты ПЭМ для сплошного слоя кубического GaN на подложке GaAs (001), средняя толщина слоя 20 нм. а — темнопольное изображение в рефлексе (200) GaN; б — микродифракционная картина.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 7) подтвердили кубическую структуру эпитаксиальных слоев GaN и позволили оценить средний размер кристаллитов (порядка 10 нм), из которых состояли «толстые» эпитаксиальные пленки.

Спектры катодолюминесценции измерялись при температурах 300 и 80 К и энергии электронного пучка 15 кэВ (рис. 8). В спектрах, снятых при комнатной температуре (рис. 8, кривая 1), доминировала ультрафиолетовая полоса с максимумом 393 нм (3.16 эВ) и полушириной 52 нм (0.42 эВ), соответствующая экситонной рекомбинации. Наблюдалась также так называемая «дефектная» широкая полоса с максимумом примерно в области 600 нм (порядка 2 эВ). При охлаждении до 80 К (рис. 8, кривая 2) наблюдали сужение экситонной полосы до

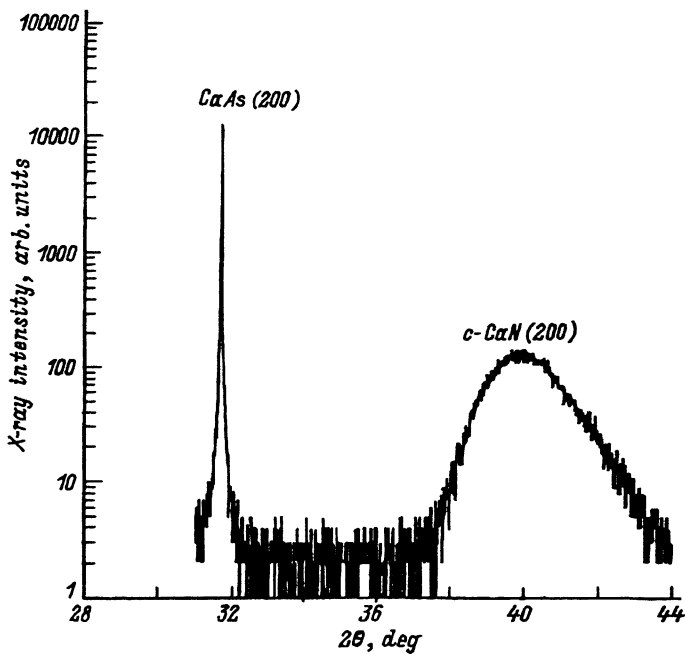


Рис. 7. Рентгенодифракционная кривая для слоя кубического GaN на подложке GaAs (001), толщина слоя $0.8 \div 1.0$ мкм.

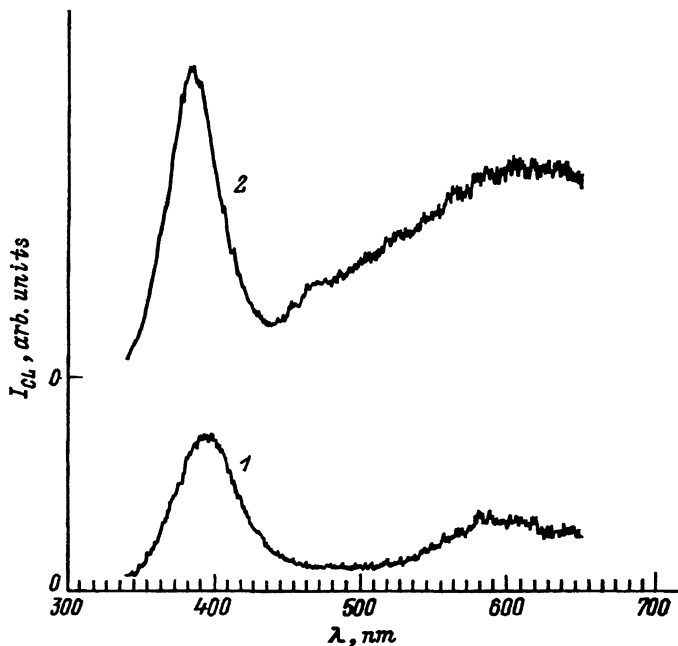


Рис. 8. Спектры катодолюминесценции I_{CL} для слоя кубического GaN на подложке GaAs (001) толщиной порядка $0.4 \div 0.5$ мкм. Температура, К: 1 — 300, 2 — 80.

0.36 эВ и смещение ее максимума на 0.07 эВ в коротковолновую сторону в соответствии с температурной зависимостью ширины запрещенной зоны кубического GaN. Отметим, что наблюдавшееся температурное смещение экситонной полосы в наших образцах кубического GaN хорошо коррелировало с результатами, полученным для вюрцитной модификации GaN [13], и соответствовало известным данным о температурной зависимости ширины запрещенной зоны политипных модификаций других полупроводников [14]. Необходимо также отметить хорошее согласие положения и температурного сдвига экситонной полосы для наших образцов и для слоев кубического GaN, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (МОС-гидридной эпитаксии) при повышенном давлении на подложках GaAs (001) [15]. Однако в нашем случае в отличие от [15] не наблюдалась полоса с максимумом в области порядка 3.1 эВ, соответствующая донорно-акцепторной рекомбинации, а полуширина экситонной линии была примерно вдвое шире. Последнее достаточно хорошо коррелирует с результатами рентгеноструктурного анализа (см. рис. 1 в [15] и рис. 7 данной работы).

Таким образом, начальная стадия МПЭ кубического GaN на подложках GaAs (001) при использовании гидразина в качестве источника азота характеризуется трехмерным зародышеобразованием. Преимущественная первоначальная кристаллографическая ориентация островков и направление их разрастания сохраняются на протяжении всего периода роста. По данным катодолюминесценции экситонная рекомбинация является доминирующим механизмом в слоях кубического нелегированного GaN при 300 и 77 К.

Авторы благодарят Д.В.Цветкова за помощь при проведении оптических измерений, а также академика Ж.И.Алферова за интерес и внимание к проводимым исследованиям.

Список литературы

- [1] S. Strite, H. Morkoç. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1237 (1992).
- [2] M.J. Paisley, R.F. Davis. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 18 (1993).
- [3] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E.Lin, B.Sverdlov, M. Burns. *J. Appl. Phys.*, **76**, 1363 (1994).
- [4] H. Tsuchiya, T. Okahisa, F. Hasegawa, H. Okumura, S. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1747 (1994).
- [5] R.C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim, J.E. Greene. *J. Appl. Phys.*, **73**, 189 (1993).
- [6] H. Okumura, S. Misawa, T. Okahisa, S. Yoshida. *J. Cryst. Growth*, **136**, 361 (1994).
- [7] Z.Q. He, X.M.Ding, X.Y. Hou, Xun Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 315 (1994).
- [8] В.Г. Антипов, С.А. Никишин, В.Н. Светлов, Д.В. Синявский, О.В. Смольский, В.А. Спиренков. *Письма ЖТФ*, **16**, вып. 8, 41 (1990).
- [9] В.Г. Антипов, И.Б. Большунов, С.С. Романов. *ПТЭ*, № 4, 166 (1990).
- [10] J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson. *Surf. Sci.*, **103**, L90 (1981).
- [11] S. Fujieda, Y. Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1665 (1991).
- [12] A. Kikuchi, H. Hoshi, K. Kishino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 68 (1994).
- [13] M. Leszczynski, P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun. *Proc. II Int. High Temperature Electronics Conf. (Charlotte, NC, 1994)* v. 2, p. 239.
- [14] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник* (М., Наука, 1979) с. 73.
- [15] J.N. Kuznia, J.W. Yang, Q.C. Chen, S. Krishnankutty, M. Asif Khan, T. George, J. Frietas, Jr. *Apl. Phys. Lett.*, **65** (19), 2407 (1994).

**Molecular-beam epitaxy of a cubical GaN on GaAs (001)
substrates with hydrozine**

*V.G.Antipov, A.S.Zubrilov, A.V.Merkulov, S.A.Nikishin, A.A.Sitnikova,
M.V.Stepanov, S.I.Troshkov, V.P. Ulin, N.N.Faleev*

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersbutg,
Russia
