

## ВСТРАИВАНИЕ As В ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ GaN ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

© Б.Я.Бер, А.В.Меркулов, С.В.Новиков, В.В.Третьяков,  
Т.С.Ченг\*, С.Т.Фоксон\*, Л.С.Дженкинс\*, С.Е.Хупер\*,  
Д.Е.Лаклисон†, Д.В.Ортон†

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

\*Department of Physics, University of Nottingham,  
University Park, Nottingham NG7 2RD, England

†Department of Electrical and Electronic Engineering,  
University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, England

(Получена 12 сентября 1995 г. Принята к печати 3 октября 1995 г.)

Вхождение As в эпитаксиальные слои GaN, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, было исследовано с использованием методов вторичной ионной масс-спектрографии, оже-электронной спектроскопии, рентгеноспектрально-го микроанализа, растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Было определено значение предельной растворимости As в GaN на уровне  $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует концентрации порядка 0.04 ат %.

### Введение

Слои нитридов III группы являются перспективными материалами для создания оптоэлектронных приборов, работающих в видимой и ультрафиолетовой частях спектра, а также в качестве материалов для получения приборов высокотемпературной электроники, таких как полевые транзисторы с высокой подвижностью и биполярные транзисторы [1,2]. Метод модифицированной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), использующий источники активированного азота, является одним из методов, наиболее часто используемых для получения эпитаксиальных слоев нитридов III группы [1,2].

В стандартных условиях слои GaN вырастают в кристаллической структуре типа вюрцит ( $\alpha$ -GaN), но при определенных условиях могут быть получены в структуре типа цинковой обманки ( $\beta$ -GaN). Как было нами недавно показано [3-5], можно изменять структуру растущего

слоя от вюрцита к структуре цинковой обманки, используя дополнительный поток мышьяка в камере роста. Эта техника позволила получить слои с кристаллической структурой того и другого типов. При этом тройные твердые растворы  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  с большим содержанием азота не образовывались. При относительно низких температурах роста (порядка  $620^\circ\text{C}$ ), слою состояли из  $\alpha\text{-GaN}$  и (или)  $\beta\text{-GaN}$ , а также кристаллитов GaAs. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что при таких условиях роста происходит разделение фаз. При использовании достаточно больших потоков мышьяка и относительно высоких температур подложек (порядка  $700^\circ\text{C}$ ) удавалось получить слои, содержащие только метастабильную фазу  $\beta\text{-GaN}$ .

В данной работе мы рассматриваем встраивание As в слои GaN как гексагонального, так и кубического политипов в процессе роста методом модифицированной МЛЭ. Процесс встраивания As наряду с другими свойствами слоев изучался с использованием методов вторичной ионной масс-спектрографии (ВИМС), оже-электронной спектроскопии (ОЭС), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской дифрактометрии.

### Методика эксперимента

Исследованные в данной работе образцы выращивались методом модифицированной МЛЭ на установке типа «Varian» Mod-GenII, в которой для создания потока активированного азота использовался источник активированной на радио частоте (RF) плазмы (Oxford Applied Research CARS25RF). Для других элементов использовались стандартные источники Al, Ga, In, As<sub>2</sub>, Si и Be. Экспериментальная установка детально была описана ранее [3-6]. Величина используемых скоростей роста эпитаксиальных слоев GaN (0.3 мкм/ч) определялась потоком элемента III группы в условиях избытка потока азота. Температуры роста варьировались в широких пределах от  $450$  до  $700^\circ\text{C}$ .

Рост проводился на подложках GaAs(100) и подложках GaP(100). Подложки перед процессом не подвергались химической обработке. Поверхностный окисел с поверхности подложек удалялся в ростовой камере при нагреве до температур порядка  $600^\circ\text{C}$  в потоке мышьяка или азота. Для подложек GaAs после удаления окисла наблюдалась реконструкция типа поверхности  $2\times 4$ .

Структурные свойства слоев гексагональной и кубической модификаций исследовались с помощью рентгеновской дифрактометрии при использовании методик порошковой дифрактометрии ( $\theta-2\theta$ ) и двухкристалльной методики ( $\omega-2\omega$ ). Эти исследования показали, что материал вырастает в виде ориентированных в соответствии с подложкой поликристаллических пленок.

Исследования распределения фоновых и легирующих примесей в слоях GaN проводилось методом вторично-ионной масс-спектрометрии на ионном микрозонде CAMECA IMS4f. В качестве первичного пучка использовались ионы  $\text{O}_2^+$  при энергии  $5.3\text{кэВ}$  и тока  $0.3\text{мкА}$ . Размер раstra на образцах составлял  $500\times 500\text{мкм}^2$ . Область сбора вторичных положительных ионов имела диаметр  $60\text{мкм}$ . Скорость травления определялась по глубине кратера, измеренного на

профилометре типа ДЕКТАК. Концентрация атомов As определялась с использованием калибровочных образцов, полученных имплантацией атомов As в эпитаксиальные слои GaN. Дополнительно, для определения положения гетерограницы слой-подложка, измерялся профиль распределения основных компонентов слоя, для чего использовался сигнал кластера  $^{83}\text{GaN}^+$ .

### Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлен типичный ВИМС-профиль распределения концентрации As в слоях  $\alpha$ -GaN, выращенных при  $700^\circ\text{C}$  при отсутствии потока As в процессе роста. В данном случае поверхностный окисел удалялся с поверхности подложки в потоке As порядка  $1.2 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. в течение 10 мин. После этого на подложке GaAs при температуре  $600^\circ\text{C}$  выращивался буферный слой GaAs. Поверхность слоя выдерживалась в течение нескольких минут под потоком азота при температуре  $600^\circ\text{C}$ , затем температура поднималась до  $700^\circ\text{C}$ , и начинался рост GaN за счет одновременного открытия заслонки перед источником N и закрытия заслонки перед источником As. Как следует из рис. 1, наблюдается четкая гетерограница GaN/GaAs. Концентрация мышьяка в слое GaN, выращенном на подложках GaAs, постоянна по толщине слоя и находится на уровне  $(1-2) \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ . Следует отметить, что наблюдаемое возрастание сигнала вторичных ионов у поверхности слоя связано с установлением режима стационарного ионного травления в процессе ВИМС. Наблюдается также некоторое увеличение в концентрации мышьяка вблизи гетерограницы GaN/GaAs.

Слои  $\beta$ -GaN, выращенные с использованием дополнительного потока As в процессе роста [3], имели практически идентичные ВИМС профили распределения компонентов и концентрацию мышьяка на уровне  $(1-2) \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ .

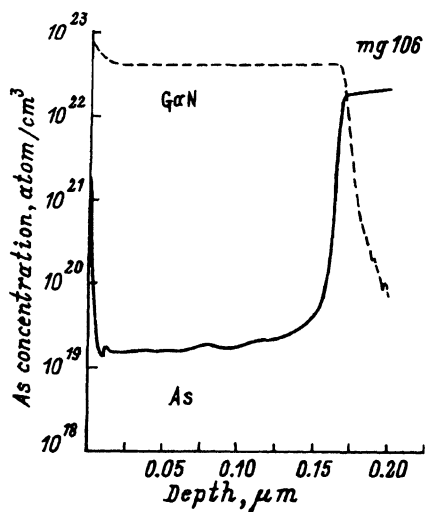


Рис. 1. ВИМС-профиль распределения As по толщине слоя GaN со структурной вюрцита (образец mg106).

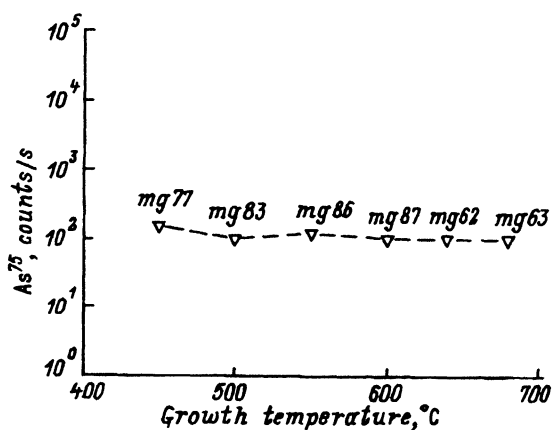


Рис. 2. Зависимость концентрации мышьяка в GaN от температуры роста по результатам исследования нескольких образцов.

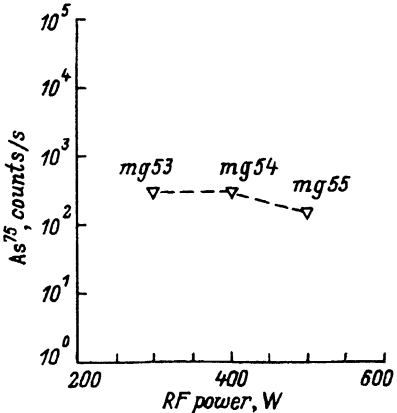


Рис. 3. Зависимость концентрации мышьяка в GaN от мощности, подводимой к источнику.

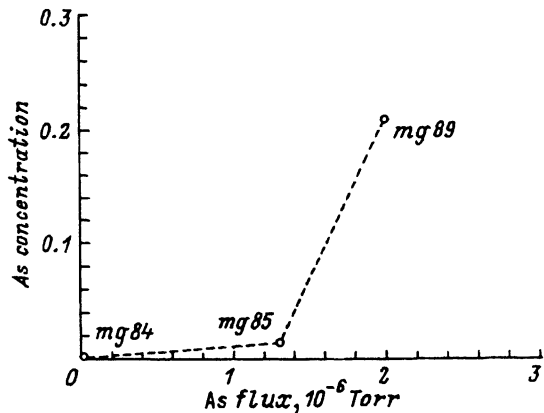


Рис. 4. Зависимость концентрации мышьяка в GaN от потока мышьяка, падающего на поверхность в процессе роста.

В идентичных условиях роста были выращены несколько слоев GaN на подложках GaP, при этом буферный слой GaAs не выращивался. Измеренная с помощью ВИМС концентрация As в этих слоях также составляла величину порядка  $10^{19}$  см $^{-3}$ . Это позволяет утверждать, что встраивание As в эпитаксиальные слои не является результатом диффузии из подложки GaAs.

Следует отметить, что определенная с помощью ВИМС концентрация As в слоях GaN, выращенных в идентичных условиях на подложках GaAs и GaP, но при удалении естественного окисла с поверхности подложки в потоке азота, а не мышьяка, была практически на том же уровне  $(1-2) \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ . Это указывает на то, что атомы As, присутствующие в слоях GaN, не являются результатом диффузии в эпитаксиальные слои атомов мышьяка, адсорбированных на поверхности в процессе удаления окисла.

Эти результаты показывают, что источником мышьяка, встраиваемого в слои GaN, является либо поток As из источника, либо фоновый мышьяк из атмосферы реактора. При этом концентрация встраиваемого As практически не зависит как от его фоновой концентрации в реакторе, так и от величины потока мышьяка в широком диапазоне вплоть до  $2 \cdot 10^{-6}$  ммрт.ст.

Мы также исследовали влияние условий роста на концентрацию As, встраиваемого в процессе эпитаксии. На рис. 2 представлена зависимость концентрации As в слое от температуры МЛЭ. Все слои были модификации  $\alpha$ -GaN, полученные без использования дополнительного потока мышьяка. Окисел с поверхности подложек GaAs удалялся при нагреве в потоке азота. Концентрация As представлена в единицах интенсивности сигнала ВИМС от As $^{75}$ . Видно, что концентрация встроившегося мышьяка практически постоянна в широком диапазоне температур роста от 450 до 700°C и соответствует концентрации As порядка  $(1-2) \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ .

Было исследовано влияние на концентрацию встроенного As мощности, подводимой к источнику, для образцов, выращенных при 600°C на подложках GaAs при отсутствии потока As в камере роста (рис. 3). Увеличение мощности приводит к увеличению потока активированно-

го азота в процессе роста. Концентрация As, встраивающегося в слои GaN, находится на том же уровне  $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Предварительные исследования методом рентгеновской дифрактометрии показали [3], что при относительно низких температурах роста ( $620^\circ\text{C}$ ) и при отсутствии потока мышьяка GaN кристаллизуется в структуре вюрцита  $\alpha$ -GaN. Когда используется поток мышьяка в камере на уровне, эквивалентном  $1.3 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст., интенсивность пика рентгеновской дифракции, соответствующего структуре вюрцита, уменьшается и появляется новый пик, соответствующий GaN со структурой цинковой обманки. Увеличение потока мышьяка до  $2 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. приводит к увеличению пика  $\beta$ -GaN и одновременно уменьшению пика  $\alpha$ -GaN. При потоке As, равном  $1.3 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст., пик рентгеновской дифракции, соответствующий структуре вюрцита, полностью исчезает.

На рис. 4 представлена зависимость концентрации мышьяка от потока As для описанных выше образцов. При этом концентрация As определялась из результатов измерений по методике РСМА, описанной ранее [7], а также с помощью методики ВИМС. Рост проводился на подложках GaP(100) при температурах  $620^\circ\text{C}$ . Поверхностный окисел удалялся с подложек в потоке азота. В области, где, согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, начинает кристаллизоваться  $\beta$ -GaN (образец mg89), наблюдается резкое увеличение количества мышьяка, вошедшего в эпитаксиальный слой.

В рентгеновских дифрактограммах для этих образцов также наблюдается резкое увеличение интенсивности дифракционного пика, соответствующего GaAs, при потоке мышьяка  $2 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. При этом данные рентгеновской дифрактометрии показывают, что эпитаксиальные слои состоят из трех фаз: GaAs,  $\alpha$ -GaN и  $\beta$ -GaN и что формирования гомогенного тройного твердого раствора  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  не происходит.

Выявленное увеличение степени вхождения в эпитаксиальные слои атомов As, совпадающее с изменением кристаллографической структуры GaN, происходит, по-видимому, из-за увеличения количества кристаллитов GaAs, легированных N. В настоящей момент мы не можем сказать, является ли суммарное возрастание количества GaAs результатом увеличения размера кристаллитов или их числа.

### Обсуждение результатов

Все представленные выше результаты могут быть объяснены на основе следующей простой модели процесса роста. Выращенные эпитаксиальные слои состоят из ориентированных кристаллических зерен GaN, к которым при некоторых условиях роста добавляются также кристаллиты GaAs.

В процессе роста слоев GaN в стандартных условиях избытка потока N, без какого-либо внешнего потока мышьяка, последний тем не менее появляется на растущей поверхности из остаточного фоновое парциального давления  $\text{As}_4$  в камере роста. Для объяснения уровня фонового легирования, равного  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , наблюдаемого в полученных без использования внешних потоков мышьяка слоях  $\alpha$ -GaN, нам необходимо иметь парциальное давление на уровне  $10^{-9}$  мм рт.ст., пред-

полагая, что вероятность прилипания для  $As_4$  равно 0.5. Это вполне реальное значение для установки МЛЭ, в которой регулярно выращивается GaAs.

В настоящий момент неизвестно точное расположение атомов As в кристаллах GaN. Одной из возможностей является расположение части мышьяка на границах кристаллитов. Однако тот факт, что наблюдаемая концентрация As не зависит от температуры роста и других условий эпитаксии, которые влияют на размер кристаллических зерен, позволяет предположить, что большая часть мышьяка находится в объеме кристаллов GaN.

Известно, что существует предельная растворимость N в GaAs порядка (1.5–1.6)% [8,9], которая, возможно, является результатом очень большого различия в размерах атомов. Ввиду этого, можно предположить, что мы определили предел растворимости для As в  $\alpha$ -GaN, который составляет порядка 0,04%. Тот факт, что это значение меньше, чем предел растворимости N в GaAs, может быть обусловлен большей сложностью встраивания крупного по размеру атома As в кристаллическую решетку GaN, имеющую меньший период, по сравнению с обратной ситуацией. Из наших данных мы не можем оценить предел растворимости атомов As в кристаллах  $\beta$ -GaN ввиду наличия кристаллических зерен GaAs.

Таким образом выращенное соединение Ga(As,N) представляет собой яркий пример системы, имеющей область несмешиваемости, характеризующуюся спиноидальным распадом на GaAs, легированный N, и GaN, легированный As.

### Заключение

Предел растворимости As в  $\alpha$ -GaN со структурой вюрцита составляет  $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует 0.04 ат% мышьяка. В нашем случае мышьяк, встраивающийся в GaN, попадает в него из  $As_4$ , находящегося в атмосфере вакуумной системы. Фоновое парциальное давление  $As_4$  обусловлено регулярным выращиванием в установке слоев GaAs.

Авторы благодарны Королевскому обществу Великобритании (грант P763) и INTAS (грант 94-2608) за финансовую поддержку данной работы.

FAX: (812) 2471017 (S.V. Novikov)

E-mail: nsv@shik.ioffe.rssi.ru (S.V. Novikov)

### Список литературы

- [1] S. Strite, H. Morkoc. J. Vac. Sci. Technol., **В 10**, 1237 (1992).
- [2] R.B. Davis. IEEE Proceedings, **79**, 702 (1991).
- [3] T.S. Cheng, L.C. Jenkins, S.E. Hooper, C.T. Foxon, J.W. Orton, D.E. Lacklison. Appl. Phys. Lett., **66**, 1509 (1995).
- [4] L.C. Jenkins, T.S. Cheng, C.T. Foxon, J.W. Orton, S.E. Hooper, S.V. Novikov, V.V. Tret'yakov. J. Vac. Sci. Technol., **В 13**, 1585 (1995).
- [5] J.W. Orton, D.E. Lacklison, N. Baba-Ali, C.T. Foxon, T.S. Cheng, S.V. Novikov, D.F.C. Johnston, S.E. Hooper, L.C. Jenkins, L.J. Challis, T.L. Tanasley. J. Electron. Mater., **24**, 263 (1995).

- [6] S.V. Novikov, C.T. Foxon, T.S.Cheng, T.L. Tansley, J.W. Orton, D.E. Lacklison, D. Johnston, N. Baba-Ali, S.E. Hooper, L.C. Jenkins, L. Eaves. *J. Cryst. Growth*, **146**, 340 (1995).
- [7] C.T. Foxon, T.S. Cheng, S.V. Novikov, D.E. Lacklison, L.C. Jenkins, D. Johnston, J.W. Orton, S.E. Hooper, N. Baba-Ali, T.L. Tansley, V.V. Tret'yakov. *J. Cryst. Growth*, **150**, 892 (1995).
- [8] M. Weyers, M. Sato, H. Ando. *Japan. J. Appl. Phys.*, **31**, L853 (1992).
- [9] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, T. Mozume. *Japan. J. Appl. Phys.*, **33**, L1056 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

## As incorporation during molecular beam epitaxy growth of GaN layers

*B. Ya. Ber, A.V. Merkulov, S.V. Novikov, V.V. Tret'yakov, T.S. Cheng\*, C.T. Foxon\*, L.C. Jenkins\*, S.E. Hooper\*, D.E. Lacklison†, J.W. Orton†*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, St.Petersburg 194021, Russia

\*Department of Physics, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD, England

†Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, England

We have studied As incorporation in a series of GaN films grown by a modified molecular beam epitaxy (MBE) method using secondary ion mass spectroscopy (SIMS), Auger electron spectroscopy (AES), electron probe micro-analysis (EPMA), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). We observed a finite solubility limit for As in GaN of about  $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  corresponding to about 0.04 at.% arsenic.

---