

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленок нитрида галлия, полученных методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии

© И.В. Рогозин[¶], М.Б. Котляревский*

Бердянский государственный педагогический университет,
71118 Бердянск, Украина

* Академия управления и информационных технологий,
71112 Бердянск, Украина

(Получена 20 сентября 2006 г. Принята к печати 3 октября 2006 г.)

Тонкие пленки GaN получены на подложках GaAs (111) методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии. Структурное качество пленок исследовано с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифракции. Химический состав поверхности GaAs и состав пленок GaN исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что при низких температурах на начальных стадиях роста на поверхности GaAs образуются связи Ga–N и As–N. Исследовано состояние границы раздела пленка–подложка. Установлено, что длительный отжиг пленок GaN в радикалах азота приводит к сдвигу состава в сторону избытка азота.

PACS: 61.10.Nz, 79.60.Jv

1. Введение

Нитриды элементов III группы (Al, Ga, In) и их тройные соединения считаются одними из наиболее перспективных материалов для разработки новых типов оптоэлектронных устройств, работающих в сине-зеленой области спектра, высокочастотных приборов большой мощности, а также приборов спинтроники [1–3]. Данные соединения представляют собой широкозонные полупроводники с прямыми оптическими переходами и стабильными физическими свойствами. Ширина запрещенной зоны изменяется от 6.2 эВ для AlN до 3.44 эВ для GaN и 1.89 эВ для InN, что позволяет использовать их для изготовления оптоэлектронных приборов, работающих в диапазоне длин волн от оранжевого до ультрафиолетового излучения.

Среди множества фундаментальных факторов, без решения которых невозможно получение высокоэффективных приборов на основе нитрида галлия, можно выделить несколько основных: во-первых, отсутствие идеального материала для подложки и связанная с этим проблема так называемого буферного слоя; во-вторых, наличие трудностей по внедрению атомов азота в растущий слой. Трудности, связанные с применением молекулярного азота в эпитаксиальных технологиях выращивания пленок GaN, обусловлены большой энергией связи молекулы N₂ ($E_b = 9.8$ эВ [4]), что при используемых температурах отжига ($T_{\text{ann}} = 300\text{--}600^\circ\text{C}$) не позволяет активировать молекулярный азот. В [4] также показано, что при адсорбции N₂ на поверхности, содержащей атомы Ga, существует активационный барьер ~ 5 эВ. Применение атомарного (радикалов) азота снимает все кинетические ограничения по встраиванию N в слой на поверхности роста, что позволяет получать пленки GaN при относительно низких температурах [5]. В свя-

зи с этим разработка новых технологий модификации поверхности, а также синтеза новых материалов при обработке монокристаллических подложек широкозонных полупроводников групп A^{III}B^V или A^{II}B^{VI} в атмосфере радикалов (атомов) неметаллического компонента соединения вызывает значительный интерес [6].

Наиболее предпочтительным методом для получения пленок GaN высокого качества является гомоэпитаксия на подложках монокристаллов GaN, однако получение объемных монокристаллов GaN значительной площади до настоящего времени является сложной технологической проблемой [4]. Поэтому в настоящее время пленки GaN выращиваются на так называемых квазиподложках, в качестве которых обычно служат GaAs, Al₂O₃, SiC, ZnO, используются и другие материалы. Однако в этом случае остро стоит проблема буферного слоя между подложкой и растущим слоем GaN, в качестве которого обычно служит тонкий слой GaN либо AlN [7,8].

Как показано в [5,9–11], на подложках GaAs возможно получение тонких слоев GaN кубической и гексагональной модификаций, что позволяет использовать полученный слой как буферный для дальнейшего наращивания эпитаксиальных слоев GaN. По мнению авторов, определяющим фактором, влияющим на качество получаемых слоев, является предварительная нитридизация поверхности GaAs.

В данной работе исследован процесс роста тонких слоев GaN при нитридизации подложек GaAs с применением оригинального метода радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии [6,12].

2. Методика эксперимента

В качестве подложек использованы монокристаллы n-GaAs(111) с концентрацией носителей $\sim 10^{17}$ см⁻³. Нитридизация поверхности GaAs осуществлялась в ин-

[¶] E-mail: rogozin@bdpu.org

тервале температур отжига $T_{\text{ann}} = 300\text{--}600^\circ\text{C}$ в радикалах (атомах) азота по методике, описанной в [6]. Время отжига составляло 30 мин. С целью изучения влияния отжига на стехиометрический состав пленки GaN, полученные при $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$, впоследствии отжигались при 600°C в течение 60 мин.

Атомарный азот получали в высокочастотном разряде (частота 40 МГц) при давлении молекулярного азота 0.1–10 Па и мощности разряда 200 Вт. Для предотвращения распыления поверхности подложки ионной компонентой плазмы азота использовался магнитный фильтр. Таким образом, термообработка подложек GaAs осуществлялась в атмосфере нейтральных атомов (радикалов) азота. Поток атомарного азота вблизи поверхности подложки составлял $J_{\text{N}} = 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, он определялся по методике, описанной в работе [13].

Структура и кристаллическая ориентация пленок исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Состояние границы раздела пленка/подложка исследовали на установке электронной оже-спектроскопии PHI-680 фирмы Physical Electronics (США). Химический состав поверхности подложек GaAs и стехиометрический состав пленок GaN исследовались на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI-5500 ESCA фирмы Physical Electronics (США). Для возбуждения фотоэмиссии использовали $\text{MgK}\alpha$ -излучение (энергия кванта $h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$) мощностью 300 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа составило $8 \cdot 10^{-8} \text{ Па}$. Атомные концентрации элементов определялись по обзорным спектрам методом факторов относительной чувствительности. Спектры калибровались по абсолютным значениям энергии связи линии $\text{C}1s$ ($E_b = 284.6 \text{ эВ}$). Спектры высокого разрешения снимали при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. Для изменения глубины анализа в объеме пленки использовали распыление ионами аргона.

3. Результаты и обсуждение

Структурное качество эпитаксиальных пленок GaN исследовалось с применением высокоразрешающей рентгеновской дифракции. Параметры кристаллической решетки пленок GaN определялись путем анализа углового положения кривых качания. Дифрактограммы подложек GaAs, отожженных при $T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$, содержат пики в области углов $2\theta \approx 27^\circ$, которые соответствуют симметричным рефлексам отражения от плоскости (111) кубического GaAs, и менее интенсивный пик вблизи $2\theta \approx 35^\circ$, соответствующий отражению от плоскости (0002) GaN гексагональной модификации [5]. Параметры кристаллической решетки, определенные из анализа положения (0002), составляют: $a = 3.189 \text{ \AA}$ и $c = 5.185 \text{ \AA}$. Полная ширина на половине высоты (FWHM) пика (0002) уменьшается с увеличением T_{ann} и составляет не более 1° , что свидетельствует об удовлетворительном качестве получаемых пленок.

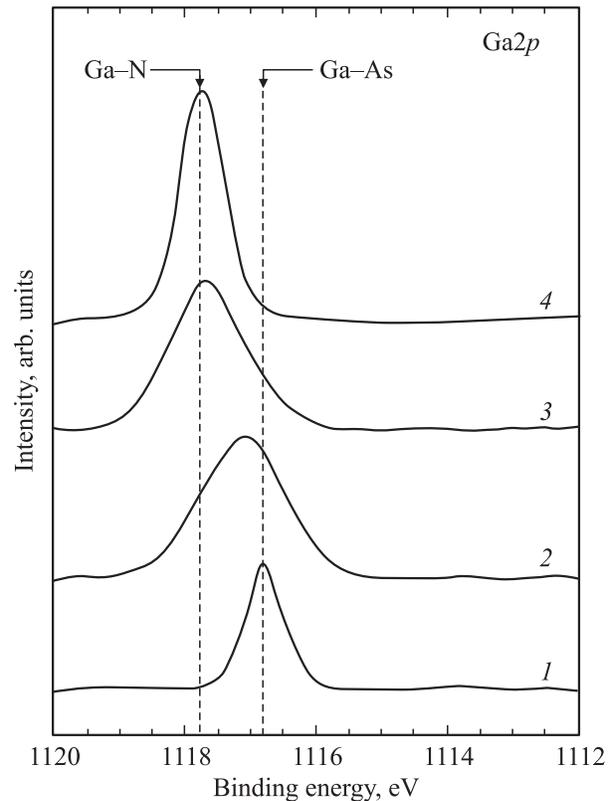


Рис. 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр остовных уровней $\text{Ga}2p$ исходной подложки GaAs (1) и отожженной при 500°C в течение: 5 (2), 15 (3), 30 мин (4).

Химическое состояние поверхности GaAs до и после нитридации проанализировано с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по измерениям химических сдвигов $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{As}3d_{5/2}$ и $\text{N}1s$ остовных уровней. Рентгеновский фотоэлектронный спектр $\text{Ga}2p$ подложек GaAs, отожженных при $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$, представлен на рис. 1. Положение пика $\text{Ga}2p$ исходных подложек GaAs локализовано в области энергий связи 1116.8 эВ с $\text{FWHM} = 1.5 \text{ эВ}$. На начальных стадиях роста (время отжига 5 мин) в спектре $\text{Ga}2p$ наблюдается широкий пик с максимумом при 1116.95 эВ и $\text{FWHM} = 2.1 \text{ эВ}$. Уширение пика свидетельствует о более разупорядоченном окружении ионов галлия. Очевидно, что часть атомов галлия, взаимодействуя с атомарным азотом, образует на поверхности подложки связи Ga–N. Таким образом, данный пик обусловлен перекрывающимися пиками поверхностных связей Ga–N и объемных Ga–As. Полученный результат хорошо согласуется с данными работы [14], где на примере пика $\text{Ga}3d$ показано, что уширение вызвано перекрытием пиков связей Ga–N и Ga–As. С увеличением времени нитридации интенсивность пика $\text{Ga}2p$ увеличивается, а положение смещается в сторону больших энергий связи до 1117.75 эВ, что, согласно [15], соответствует GaN. FWHM пика составляет 1.45 эВ, что характерно для пленок GaN, полученных, например, методом газовой эпитаксии из металлорганических соединений [16].

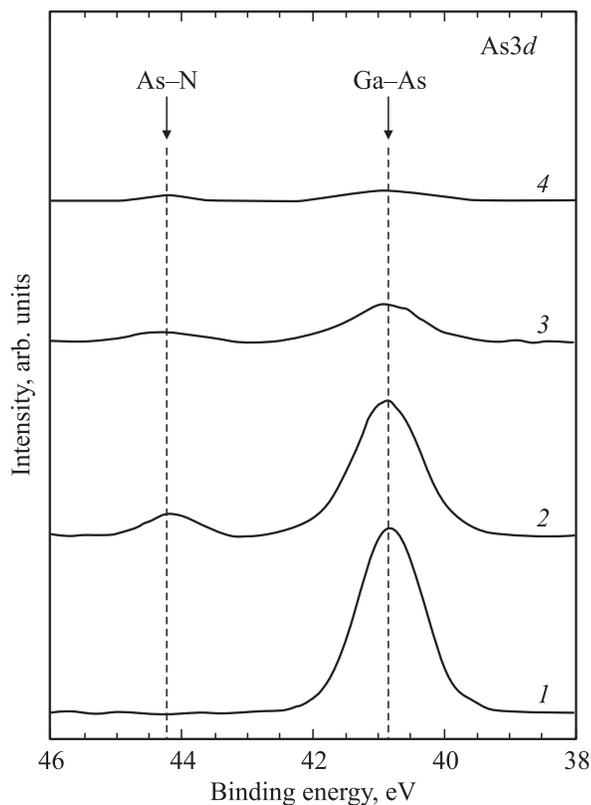


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр остовных уровней $As3d$. Температура отжига подложки GaAs, °C: 1 — 300, 2 — 350, 3 — 400, 4 — 450. Время отжига 30 мин.

В спектре остовных уровней $As3d$ наблюдается дополнительный пик с энергией связи при 44.25 эВ (рис. 2). Данный пик сдвинут на 3.45 эВ относительно пика, соответствующего связи Ga–As. Это означает, что на поверхности на начальных стадиях роста наряду со связями Ga–N образуются связи As–N [17]. Интенсивность пика 44.25 эВ резко уменьшается с увеличением температуры отжига. При температуре отжига более 500°C пик исчезает, что связано с полной десорбцией As с поверхности подложки [17].

На рис. 3 представлен спектр $N1s$ в зависимости от температуры отжига. Для всех температур отжига спектр $N1s$ представляет собой симметричный одиночный пик с энергией связи 397 эВ, что, согласно [14], соответствует GaN. Анализ FWHM пика свидетельствует о том, что азот существует в более чем одном химическом состоянии. С увеличением температуры отжига FWHM уменьшается от 1.9 эВ для $T_{ann} = 300^\circ\text{C}$ до 1.48 эВ для $T_{ann} = 500^\circ\text{C}$. Это позволяет сделать вывод, что уширение вызвано образованием связей As–N [14,17].

На рис. 4 представлены профили распределения Ga, As, N по глубине структуры GaN–GaAs. Видно, что приповерхностный слой GaAs обеднен атомами галлия. Согласно модели [6] предполагается, что при отжиге бинарного соединения в атмосфере радикалов (атомов) неметалла (элемента В) преобладающим является квазиэпитаксиальный механизм роста, при котором проис-

ходит наращивание поверхностных слоев на кристаллической матрице. При этом атомарный неметалл поступает из газовой фазы, а атомы металла вытягиваются атомами неметалла из объема подложки с образованием вакансий в подрешетке металла — V_A . Таким образом, обработка GaAs в радикалах (атомах) азота способствует формированию на его поверхности однородного сплошного слоя GaN за счет вытягивания атомов галлия из объема подложки на поверхность с последующим образованием GaN.

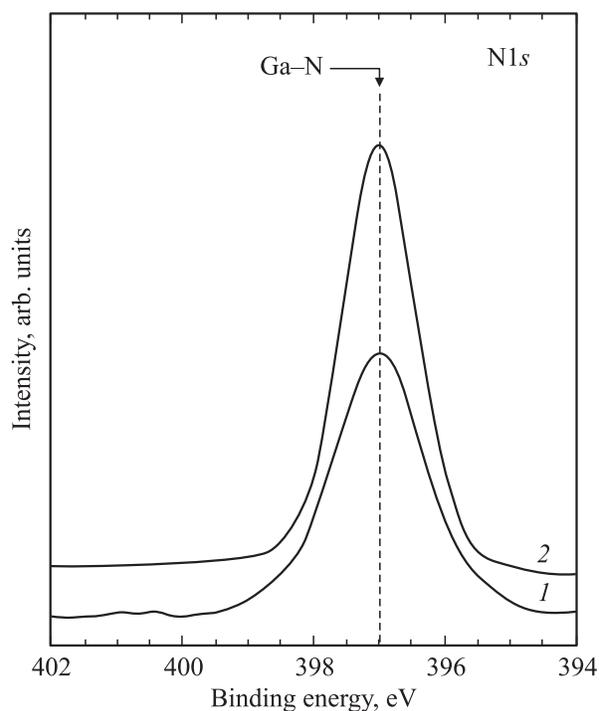


Рис. 3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр остовных уровней $N1s$. Отжиг подложки GaAs при температурах 300 (1) и 500°C (2).

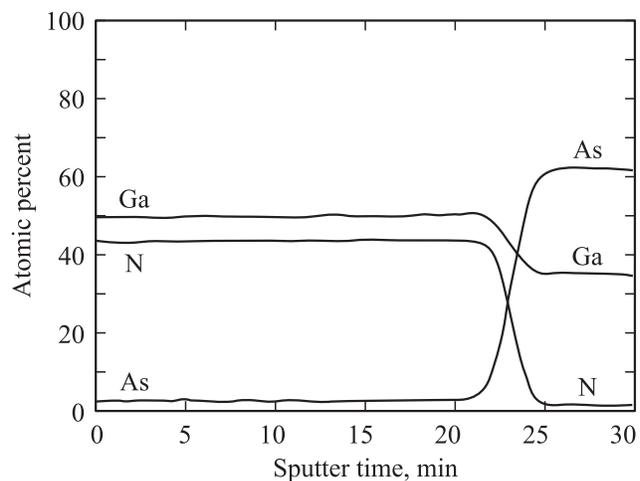


Рис. 4. Профили распределения химических элементов в гетероструктуре GaN/GaAs.

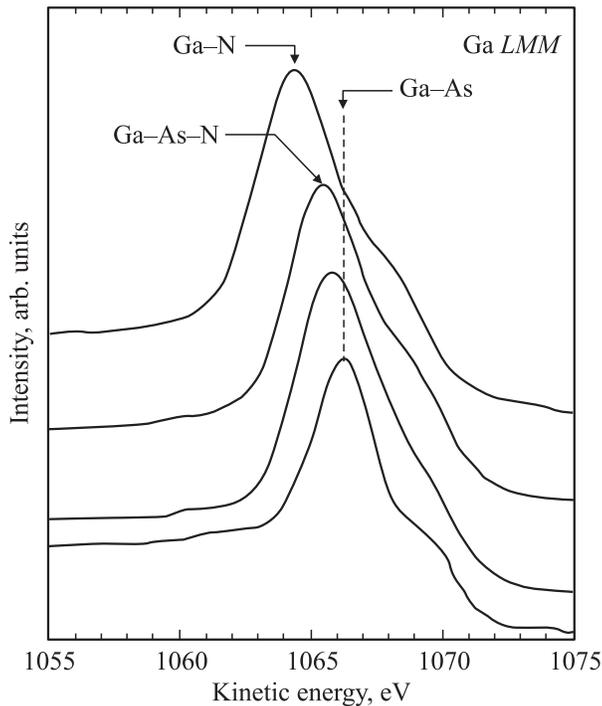


Рис. 5. Оже-спектры высокого разрешения Ga LMM переходной области гетероструктуры GaN/GaAs.

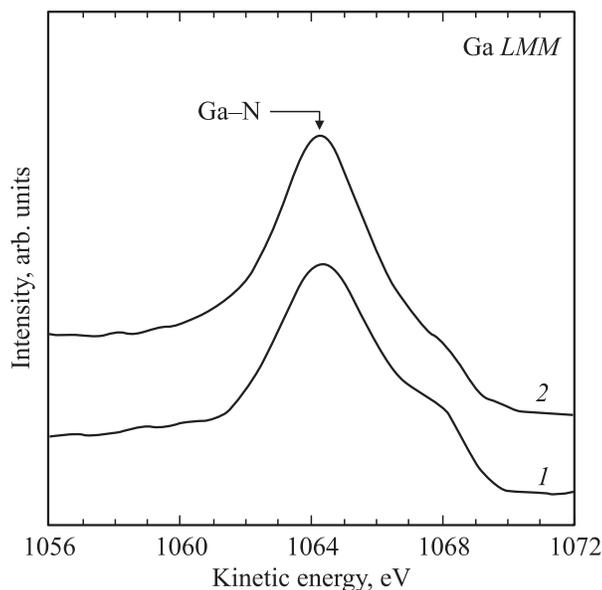


Рис. 6. Оже-спектр Ga LMM пленок GaN, выращенных при 500°C. Время отжига: 1 — 10 мин, 2 — 30 мин.

Как можно оценить из профилограммы, переходный слой имеет резкую границу при толщине пленки GaN около 200 нм. Резкий спад профиля мышьяка к поверхности подложки свидетельствует о том, что при используемых температурах отжига ($> 500^\circ\text{C}$) мышьяк интенсивно десорбируется с поверхности GaAs и растущего слоя GaN. В [17] показано, что мышьяк десорби-

руется в газовую фазу в виде As_2 и AsN , что хорошо согласуется с моделью квазиэпитаксии [6]. На рис. 5 представлены спектры высокого разрешения Ga LMM для переходной области. Очевидно, что наблюдаемый сдвиг в спектре Ga LMM обусловлен образованием в переходной области соединения GaAsN. Подобный сдвиг в спектре Ga LMM наблюдался авторами [18], что объясняется образованием соединения GaAsN на начальных стадиях нитридации поверхности GaAs в плазме азота.

В [19] показано, что присутствие в пленках ZnO избыточного Zn приводит к появлению в спектре Zn $L_{3M_{45}M_{45}}$ дополнительного плеча с энергией связи 262.3 эВ, интенсивность которого уменьшается при отжиге пленок в воздухе. По аналогии с ZnO нами исследованы оже-пики галлия. Оже-спектр Ga $L_{3M_{45}M_{45}}$, представленный на рис. 6, помимо основного пика с энергией 1064.4 эВ содержит плечо со стороны больших энергий при 1068.2 эВ. С увеличением длительности времени отжига интенсивность плеча при 1068.2 эВ уменьшается. Наблюдаемое в спектре Ga LMM плечо с энергией 1068.2 эВ может быть связано с присутствием несвязанного галлия в пленке GaN. Уменьшение интенсивности плеча 1068.2 эВ указывает на то, что содержание галлия, находящегося в несвязанном состоянии, уменьшается с увеличением времени отжига. Элементный состав пленок GaN, полученных при $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$, характеризуется соотношением атомов $[\text{Ga}]:[\text{N}] = 1:0.95$. Анализ состава пленок GaN, отожженных при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ в течение 60 мин, характеризуется соотношением $[\text{Ga}]:[\text{N}] = 0.98:1$. В работе [20] нами показано, что отжиг пленок GaN в радикалах азота приводит к смещению состава в сторону избытка азота за счет образования вакансий галлия. Для данного потока радикалов J_N и T_{ann} приведены концентрационные зависимости собственных дефектов — вакансий галлия и азота. Расчеты показывают, что при потоках радикалов азота $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ концентрация вакансий галлия может составлять $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, наблюдаемые изменения состава в сторону избытка азота, вероятнее всего, обусловлены образованием вакансий галлия.

4. Заключение

В работе показано, что отжиг монокристаллических подложек GaAs в радикалах (атомах) азота приводит к формированию монокристаллических слоев GaN. При низких температурах отжига процесс протекает медленно с образованием связей Ga-N и As-N. При температуре отжига более 500°C процесс протекает очень активно с образованием на поверхности однородной по составу пленки GaN. Длительный отжиг пленок нитрида галлия в атмосфере, обогащенной атомарным азотом, способствует сдвигу состава в сторону избытка азота. По данным оже-спектроскопии наблюдается резкая граница раздела в структуре GaN/GaAs.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren. *J. Appl. Phys.*, **86**(1), 1 (1999).
- [2] M. Asif Khan, M. Shatalov, H.P. Maruska, H.M. Wang, E. Koukstis. *Jap. J. Appl. Phys.*, **44**(10), 7191 (2005).
- [3] O. Ambacher. *J. Phys. D*, **31**(20), 2653 (1998).
- [4] M. Boćkowski. *Physica B*, **265**, 1 (1999).
- [5] A. Kikuchi, H. Hoshi, K. Kishino. *Jap. J. Appl. Phys.*, **33**(1B), 688 (1994).
- [6] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevsky, I.V. Rogozin. *Inorg. Mater.*, **40**, Suppl. 1, S1 (2004).
- [7] T. Ito, M. Sumiya, Y. Takano, K. Ohtsuka, D. Fuke. *Jap. J. Appl. Phys.*, **38**(2A), 649 (1999).
- [8] Z. Li, H. Chen, H. Liu, N. Yang, M. Zhang, L. Wan, Q. Huang, J. Zhou, K. Tao. *Jap. J. Appl. Phys.*, **39**(8), 4704 (2000).
- [9] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D.J. Smith, W.J. Choyke, H. Markoç. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**(4), 1924 (1992).
- [10] H. Sugiyama, M. Shinohara, K. Wada. *Appl. Surf. Sci.*, **117/118**, 546 (1997).
- [11] Q.-K. Xue, Q.-Zh. Xue, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, T. Sakurai. *Jap. J. Appl. Phys.*, **36**(11B), L1486 (1997).
- [12] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevsky. *Nucl. Phys. B — Proc. Suppl.*, **61**, 341 (1998).
- [13] Т.В. Бутхузи, А.Н. Георгобини, Е. Зада-Улы, Б.Т. Эльтазаров, Т.Г. Хулордава. *Тр. ФИАН*, **182**, 140 (1987).
- [14] P. Hill, D.I. Westwood, L. Haworth, J. Lu, J.E. Macdonald. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**(4), 1133 (1997).
- [15] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (Minnesota, Perkin-Elmer Corporaton. Eden Prairie MN, 1992).
- [16] K.M. Tracy, W.J. Mecoouch, R.F. Davis, R.J. Nemanich. *J. Appl. Phys.*, **94**(5), 3163 (2003).
- [17] X.-Y. Zhu, M. Wolf, T. Huett, J.M. White. *J. Chem. Phys.*, **97**(8), 5856 (1992).
- [18] I. Aksenov, Y. Nakada, H. Okumura. *Jap. J. Appl. Phys.*, **37**(8B), L972 (1998).
- [19] Y. Zang, G. Du, X. Wang, W. Li, X. Yang, Y. Ma, B. Zhao, H. Yang, D. Liu, Sh. Yang. *J. Cryst. Growth*, **252**, 180 (2003).
- [20] И.В. Рогозин, А.В. Мараховский. *ЖПС*, **72**(6), 760 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

The photoelectron X-ray spectroscopy of GaN films obtained by a radical-beam gettering epitaxy

I.V. Rogozin, M.B. Kotlyarevsky

Berdyansk State Pedagogical University,
71118 Berdyansk, Ukraine

* Academy of Management and Technology,
71112 Berdyansk, Ukraine

Abstract Thin GaN films are received on GaAs (111) substrates by radical-beam gettering epitaxy. The structural perfection has been assessed by high-resolution X-ray diffraction. Chemical state of a GaAs surface and stoichiometry of GaN films was investigated by x-ray photoelectron spectroscopy. It is shown, that at low temperatures at initial stages of growth on a surface GaAs the formation of Ga–N and As–N bonds is observed. The condition of the film–substrate interface is investigated. Established is that long annealing GaN films in radicals of nitrogen result in the shift stoichiometry in the portion of the surplus of nitrogen.