

Свойства GaAsN нитевидных нанокристаллов, полученных методом магнетронного осаждения

© И.П. Сошников^{*,+,}, Г.Э. Цырлин^{*,+,^}, А.М. Надточий⁺, В.Г. Дубровский^{*,+,}, М.А. Букин[•],
В.А. Петров[•], В.В. Бусов⁺, С.И. Трошков⁺

* Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук,
195220 Санкт-Петербург, Россия

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

^ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

• Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 декабря 2008 г. Принята к печати 9 декабря 2008 г.)

Продемонстрирована возможность использования метода магнетронного осаждения в плазмообразующей смеси Ar-N₂ для синтеза массивов GaAs_{1-x}N_x нитевидных нанокристаллов (ННК) с характерными диаметрами от 10 до 200 нм и длиной до 3000 нм. Получены данные о зависимости характера роста ННК от физических параметров (размера затравочных капель Au, скорости осаждения, кристаллографического типа поверхности и температуры подложки). Анализ зависимости высоты от диаметра ННК показывает, что механизм роста является преимущественно диффузионным. Стабильное содержание азота наблюдается при температуре роста в диапазоне 400–500 °С и составляет выше 2.7%. При температурах подложки в диапазоне 530–600 °С наблюдается резкое падение содержания азота в твердых растворах. Исследования спектров фотолюминесценции полученных образцов показывают красное смещение полосы излучения, что связано с увеличением процентного содержания азота. Установлена зависимость положения полосы люминесценции и содержания азота от температуры. Наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции образцов ННК GaAsN с содержанием азота 2.7% в 5–10 раз по сравнению с планарными слоями, что объясняется отсутствием дефектов в структуре ННК.

PACS: 61.46.Nk, 78.55.-m

1. Введение

Полупроводниковые твердые растворы GaAs_{1-x}N_x и гетероструктуры на их основе обладают рядом уникальных свойств. В частности, ширина запрещенной зоны может меняться от 1.4 эВ до 0 при варьировании содержания азота от 0 до 10%, что может быть использовано в различных приложениях опто-, микро- и наноэлектроники [1–4]. К сожалению, существующие ростовые технологии не позволяют получать планарные слои GaAs_{1-x}N_x с низкой плотностью дефектов, что отрицательно сказывается на качестве материала [1–6]. В работе [7] было показано, что чрезвычайно эффективная релаксация упругих напряжений на боковой поверхности дает возможность выращивать бездислокационные (ННК) с диаметрами ниже критического, что открывает перспективу для решения указанной проблемы. Цель данной работы состоит в исследовании процессов роста и оптических свойств GaAsN ННК, получаемых методом магнетронного осаждения (МО).

Известные результаты исследования роста GaAs ННК [8–16] относятся к механизмам роста в методах металлорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) [14], молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и МО [8–11] при активации поверхности каплями металлического ка-

тализатора (например, Au). В частности, для объяснения зависимости скорости роста (длины) ННК от диаметра предложены модели адсорбционного [12,13] и диффузионного [9–11] роста „пар–жидкость–кристалл“. Было показано, что в GaAs ННК может формироваться гексагональная фаза (вюрцит и политип 4H) [15–18]. Подробные данные по росту, морфологии, структуре и физическим свойствам GaAsN ННК, насколько нам известно, в литературе отсутствуют.

2. Экспериментальные методики

Формирование массивов ННК проводилось по методике, аналогичной [8–11], которая включает три основных этапа: осаждение сверхтонкой пленки Au толщиной ~ 1 нм, формирование массива жидких капель раствора Au–Са и рост GaAsN ННК в результате распыления мишени GaAs плазмой газовой смеси Ar–N₂. В качестве подложек для образцов использовались стандартные полированные пластины GaAs (111)В марки АГЧК и Si(111) марки КДБ и КЭФ, толщиной 300–450 мкм и различным легированием. Эксперименты по росту GaAsN ННК проводились на установке ВУП-5М, оснащенной стандартным кольцевым магнетроном диаметра 40 мм и термическим испарителем. Остаточное давление в рабочей камере составляло не

† E-mail: Ipsosh@beam.ioffe.ru

выше $3 \cdot 10^{-6}$ Торр. Давление при работе магнетрона составляло не более $3 \cdot 10^{-2}$ Торр. В качестве мишеней для распыления использовались пластины GaAs (100) марки АГЧО и уровнем легирования $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В качестве плазмообразующей смеси использовалась газовая смесь Ar–N₂ в соотношении примерно 70:30. Чистота исходных газов была не хуже 99.99%. Чистота Au была не хуже 99.99%. Для ростовых экспериментов использовался специально разработанный перемещаемый столик образцов, позволяющий нагревать образцы до 800°C.

Исследование поверхностной морфологии проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Camscan 4-90FE. Исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось на установке ФЛ, оснащенной оптическим криостатом. Для оптического возбуждения использовалось излучение YAG:Nd-лазера с длиной волны $\lambda = 532 \text{ нм}$ и мощностью до 330 мВт. ФЛ регистрировалась охлаждаемым InGaAs детектором. Для исследований спектров ФЛ при температуре 77 К образцы помещались в азотный криостат.

3. Результаты и их обсуждение

Типичная морфология с ННК GaAsN на поверхности GaAs (111)В приведена на рис. 1. Образец был выращен при температуре поверхности $T = 470^\circ\text{C}$ и скорости осаждения GaAs $V = 0.4$ монослоя в секунду (МС/с). Видно, что ННК имеют преимущественную ориентацию в направлении (111)В. В большинстве случаев ННК имеют пирамидальную форму с наноклапеей Au на вершине. Такая форма является обычной для GaAs ННК и многократно наблюдалась в различных работах [8–12,12–14]. Плотность ННК лежит в диапазоне 10^7 – 10^9 см^{-2} . Типичные размеры GaAsN ННК составляют до 3000 нм в высоту и порядка 50–200 нм в поперечном сечении вблизи основания. Диаметр верхней части ННК на

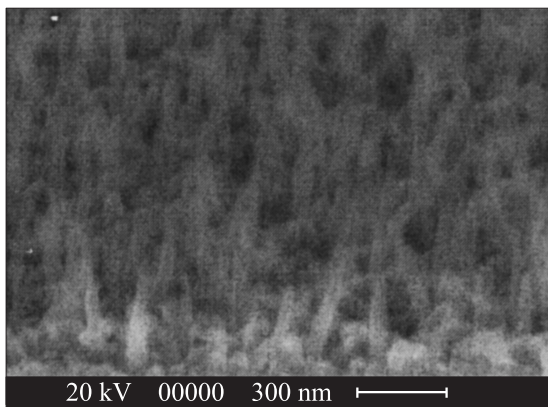


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхностной морфологии образца с GaAsN ННК, выращенных на подложке GaAs (111)В методом магнетронного осаждения при $T = 470^\circ\text{C}$ и $V = 0.4 \text{ МС/с}$.

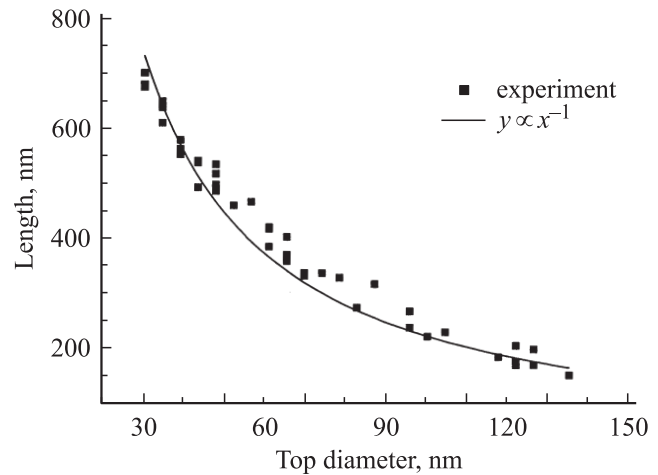


Рис. 2. Соотношение длины и диаметра GaAsN ННК, выращенных на подложке GaAs (111)В методом магнетронного осаждения при $T = 470^\circ\text{C}$, $V = 0.4 \text{ МС/с}$, $t = 150 \text{ нм}$.

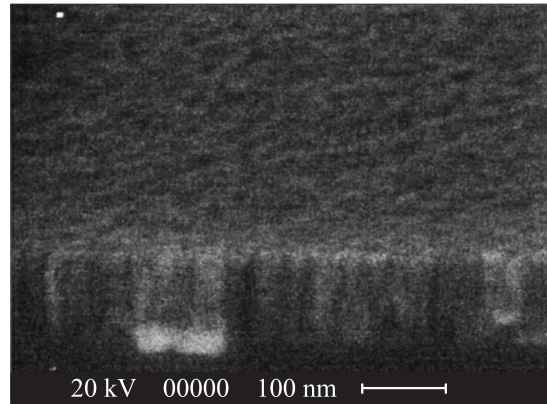


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхностной морфологии образца с GaAsN ННК, выращенных на подложке GaAs (111)В методом магнетронного осаждения при $T = 520^\circ\text{C}$, $V = 2 \text{ МС/с}$.

исследованных образцах изменяется примерно от 10 до 60 нм. Отметим, что характерная длина ННК меняется пропорционально эффективной толщине осажденного слоя и превышает последнюю примерно в 10 раз. Данное свойство свидетельствует о преимущественно диффузионном механизме роста ННК [9–11]. Измерение зависимости длины от диаметра ННК (рис. 2) показывает, что длина изменяется примерно обратно пропорционально радиусу, что также характерно для диффузионного механизма роста ННК [9,11]. Подчеркнем, что в рассматриваемом случае роста GaAsN ННК в As-стабилизированных условиях основной вклад в скорость роста дает диффузия адатомов Ga с поверхности подложки и с боковых поверхностей ННК. Вопрос с механизме встраивания атомов N, как и других легирующих компонент малой концентрации, в настоящее время остается открытым.

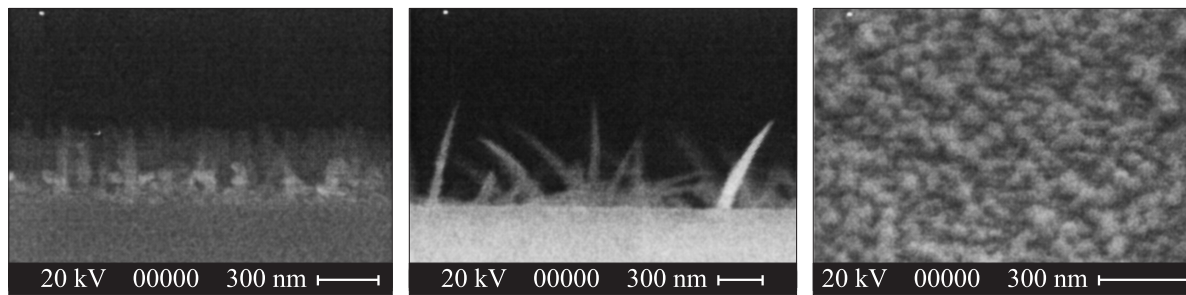


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхностной морфологии образца с GaAsN ННК, выращенных на подложке GaAs (111)В методом магнетронного осаждения при $T = 470$ (слева), 520 (в центре) и 590°С (справа).

Изменение скорости осаждения с 0.4 до 2 МС/с приводит к формированию текстурированного слоя без ННК (рис. 3). Аналогичный результат ранее наблюдался при росте методами МО и МПЭ для GaAs ННК [8,19]. Эффект, по-видимому, объясняется преимущественным латеральным ростом при низких значениях эффективной

диффузионной длины адатома, лимитированной поверхностной нуклеацией [19]. Увеличение температуры роста до 560°С приводит к формированию ННК с характерной конической морфологией (рис. 4, *b*) и уменьшением длины ННК. Дальнейшее повышение температуры подложки до 585°С приводит к прекращению роста ННК (рис. 4, *c*). Данное температурное поведение объясняется нуклеацией на боковой поверхности ННК [19]: увеличение интенсивности последней приводит к уменьшению эффективной диффузионной длины адатома и, как следствие, понижению скорости вертикального роста.

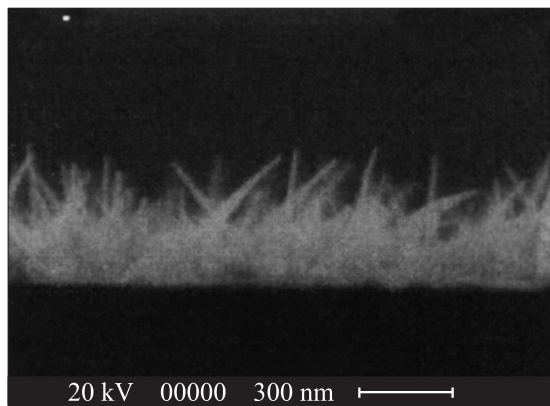


Рис. 5. РЭМ изображение поверхностной морфологии образца с GaAsN ННК, выращенных на подложке Si(111) методом магнетронного осаждения при $T = 470^\circ\text{C}$, $V = 0.4$ МС/с.

Пример GaAsN ННК, выращенных на подложке Si(111), приведен на рис. 5. Наблюдаемые ансамбли ННК содержат кристаллы, ориентированные вдоль направлений, близких к $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 110 \rangle$. Такая морфология, по-видимому, объясняется влиянием окисно-дефектного слоя на поверхности подложек Si(111), стог которого при температурах, меньших 650–700°С, затруднен [20]. Характер зависимости длины ННК от эффективной толщины осажденного слоя и диаметра аналогичен изложенному выше для случая роста на подложках GaAs. Отметим, что сопоставление результатов для образцов на подложках GaAs (111)В и Si(111) показывает увеличение дисперсии размеров в последнем случае.

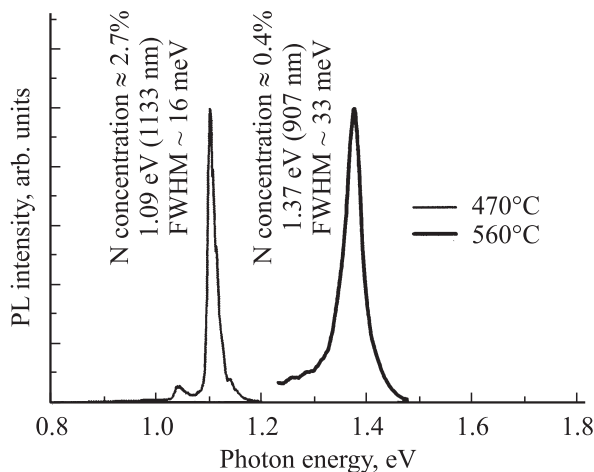


Рис. 6. ФЛ спектры, полученные при $T = 77^\circ\text{K}$ от массива GaAsN ННК, выращенных при $T = 470$ и 560°С.

Типичные спектры ФЛ от образцов с GaAsN ННК приведены на рис. 6. Для образцов, выращенных при температуре 450–500°С, спектры содержат полосу излучения в области 1.0–1.2 эВ. Полуширина полосы излучения составляет 40–60 нм при комнатной температуре и 10–20 нм при 77 К. Отметим, что положение полосы излучения слабо зависит от типа подложки. Полученные данные свидетельствуют о содержании азота примерно $x = 2.5\text{--}3\%$ [1,2]. Повышение температуры роста до 550–570°С приводит к смещению полосы излучения в область 1.3 эВ, что соответствует содержанию азота $x \sim 0.5\%$ [1,2]. Зависимость положения пика ФЛ от T представлена на рис. 7. Сопоставление результатов для образцов с ННК и планарными слоями GaAsN (рис. 8) свидетельствует о примерно одинаковом характере спектров при существенном увеличении интенсивности на образцах с ННК (примерно в 6–10 раз). Увеличение

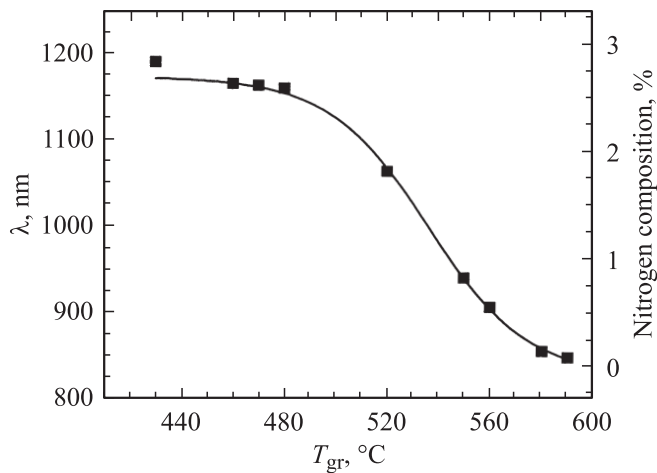


Рис. 7. Зависимость положения пика ФЛ GaAsN ННК при 77°С от температуры роста.

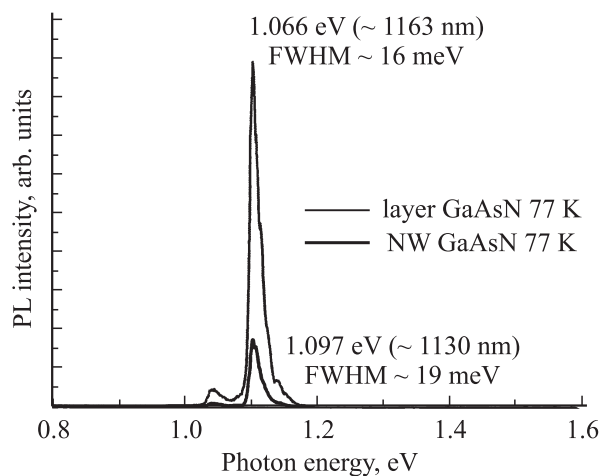


Рис. 8. ФЛ спектры для образцов с планарным слоем GaAsN и ННК GaAsN, выращенных при температуре 450°С.

интенсивности ФЛ объясняется, очевидно, уменьшением плотности дефектов — источников безызлучательной рекомбинации и большей эффективностью выхода излучения из структур с развитой поверхностью [21].

Таким образом, продемонстрирована возможность получения ННК GaAs_{1-x}N_x с молярной долей x до 3% методом МО. Показано, что рост ННК протекает преимущественно по диффузионному механизму. Установлено, что содержание азота в ННК стабильно при температурах роста в диапазоне 400–500°С и составляет не менее 2.7%. При температурах подложки в диапазоне 530–600°С наблюдается резкое падение содержания азота в твердых растворах (до 0.5%). ФЛ спектры ННК содержат полосу излучения в области 0.9–1.2 мкм, интенсивность которой на порядок превосходит интенсивность ФЛ планарных слоев аналогичного состава.

Работа выполнена при поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН и президиума СПбНЦ РАН.

Список литературы

- [1] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **6**, 2 (2001).
- [2] *Dilute Nitride Semiconductors*, ed. M. Henini. ISBN: 978-0-08-044502-1, 2005.
- [3] Y. Qiu, S.A. Nikishin, H. Temkin, V.A. Elyukhin, Yu.A. Kudriavtsev. Appl. Phys. Lett., **70**, 2831 (1997).
- [4] А.Ю. Егоров, А.Р. Ковш, А.Е. Жуков, В.М. Устинов, П.С. Копьев. ФТП, **31**, 1153 (1997).
- [5] I.P. Soshnikov, A.R. Kovsh, V.M. Ustinov, N.V. Kryzhanovskaya, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, H. Kirmse, W. Neumann, O.M. Gorbenko, G. Lin, J. Wang, R.S. Shiao, J. Chi. Semicond. Sci. Technol., **19**, 501 (2004).
- [6] Н.В. Крыжановская, А.Г. Гладышев, А.Р. Ковш, И.П. Сошников, А.Ф. Цацульников, H. Kirmse, W. Neumann, J.Y. Chi, J.S. Wang, L. Wei, Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов. ФТП **37**, 1363 (2003).
- [7] F. Glas. Phys. Rev. B, **74**, 121 302 (2006).
- [8] И.П. Сошников. Письма ЖТФ, **31** (15), 35 (2005).
- [9] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. J. Cryst. Growth, **289**, 31 (2006).
- [10] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Р.А. Сулис, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, М. Tchernycheva, J.C. Harmand. ФТП, **40**, 1103 (2006).
- [11] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. Phys. Rev. B, **71**, 205 325 (2005).
- [12] Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. Кристаллография, **18**, 147 (1973).
- [13] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. Phys. Rev. E, **70**, 031 604 (2004).
- [14] W. Seifert, M. Borgstrom, K. Deppert, K.A. Dick, J. Johansson, M.W. Larsson, T. Martensson, N. Skold, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. J. Cryst. Growth, **272**, 211 (2004).
- [15] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, Ю.Б. Самсоненко, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, О.М. Горбенко, D. Litvinov, D. Gerthsen. ФТП, **47**, 2121 (2005).
- [16] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский, Ю.Б. Самсоненко, D. Litvinov, D. Gerthsen. Письма ЖТФ, **34** (12), 88 (2008).
- [17] F. Glas, J.C. Harmand, J. Patriarche. Phys. Rev. Lett., **99**, 146 101 (2007).
- [18] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. Phys. Rev. B, **77**, 035 414 (2008).
- [19] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, M. Tchernycheva, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. Phys. Rev. E, **77**, 031 606 (2008).
- [20] *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*, под ред. Л. Ченг, К. Плог (М., Мир, 1989).
- [21] *Modern Analytical Chemistry*, ed. D. Harvey (Mc Graw-Hill, 2000).

Редактор Л.В. Беляков

Properties of GaAsN nanowires grown by magnetron sputtering deposition

I.P. Soshnikov^{*,+}, *G.E. Cirlin*^{*,+,^}, *A.M. Nadtochiy*⁺,
V.G. Dubrovskiy^{*,+}, *M.A. Bukin*[•], *V.A. Petrov*[•],
V.V. Busov⁺, *S.I. Troshkov*⁺

* St. Petersburg Physics and Technology Centre
for Research and Education,
Russian Academy of Sciences,
195220 St. Petersburg, Russia
+ Ioffe Physical Technical Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
^ Institute for Analytical Instrumentation,
198103 St. Petersburg, Russia
• St. Petersburg State Polytechnical University,
195256 St. Petersburg, Russia

Abstract The possibility to fabricate the arrays of GaAs_{1-x}N_x nanowires with characteristic radii in the range of 10–200 nm and lengths up to 3000 nm by the magnetron sputtering deposition in plasma Ar–N₂ flux is demonstrated. The dependences of nanowire morphology on the physical parameters of the substrate surface and deposition conditions (the size of Au seed drops, substrate orientation, deposition rate, substrate temperature etc.) is investigated. It is shown that a stable nitrogen concentration higher than 2.7% is observed in nanowires grown at substrate temperatures within the range of 400–500°C. For higher growth temperatures (530–600°C), the nitrogen concentration is lower. Photoluminescence spectra from GaAs_{1-x}N_x nanowires demonstrate the red shift associated with the nitrogen incorporation. The temperature dependence of photoluminescence peak position is obtained. The intensity of photoluminescence from nanowires with 2.7% nitrogen content is typically 5–10 higher than from the planar layers of the same composition, which is explained by the defect-free structure of nanowires.