

06;12

## Способы управления потоком активного азота при росте $A^3$ -нитридов методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией

© В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, Т.В. Шубина,  
С.Б. Листошин, С.В. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: jmerik@pls.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2006 г.

Показана возможность линейного регулирования интенсивности потока активированного азота из ВЧ-активатора с индуктивной связью при росте нитридов третьей группы методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией. С этой целью предложено использовать модифицированную конструкцию выходной диафрагмы активатора и повышенные расходы азота ( $\sim 5$  sccm), что обеспечивает линейное изменение максимальной скорости роста  $A^3N$  в пределах от 0.2 до  $0.8 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  при регулировании ВЧ-мощности активатора от 110 до 200 W соответственно. Сделан вывод о положительном эффекте использования возбужденных молекул азота для эпитаксиального роста слоев GaN и InN и продемонстрировано высокое структурное и оптическое качество этих слоев.

PACS: 81.15.-z

**1. Введение.** Проводившиеся в течение последнего десятилетия интенсивные исследования в области молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) нитридов третьей группы ( $A^3N$ ) позволили в последнее время реализовать с помощью этой технологии различные оптоэлектронные приборы, включая светоизлучающие и лазерные диоды [1], а также СВЧ-транзисторы с высокой подвижностью электронов [2].

В технологии МПЭ ПА используется активация молекулярного азота в газоразрядной плазме, возбуждаемой в плазменных источниках (активаторах) различного типа. Наибольшее распространение получили активаторы на основе высокочастотного (ВЧ) индуктивно-связанного

разряда, в которых параметры выходного пучка определяются конструкцией разрядной камеры и во многом зависят от параметров выходной диафрагмы, задающей необходимую разницу давлений между камерой роста ( $\sim 10^{-5}$  Torr) и разрядной камерой активатора ( $\sim 0.1$  Torr). Для регулирования в процессе роста потока активированного азота ( $F_N$ ), состоящего из возбужденных нейтральных молекул, атомов и ионов азота, может быть использовано изменение ВЧ-мощности разряда ( $Q$ ) и/или расхода азота ( $q_N$ ), типичные значения которых составляют несколько сотен ватт и  $\sim 1$  sccm соответственно.

Критически важную роль в свойствах получаемых соединений  $A^3N$  играет соотношение интенсивностей потоков атомов третьей группы (Al, Ga, In) и активного азота —  $F_{III}/F_N$ . В случае МПЭ ПА для получения слоев соединений  $A^3N$  с атомарно-гладкой поверхностью необходимы слегка  $A^3$ -обогащенные условия ( $F_{III}/F_N \geq 1$ ), а рост в азотно-обогащенных условиях приводит к формированию наноклончатой морфологии поверхности [3]. В большинстве работ по МПЭ ПА для регулирования отношения  $F_{III}/F_N$  используется изменение потоков атомов металлов за счет изменения температур тиглей твердотельных эффузионных источников. Используя температурные зависимости равновесных давлений паров металлов, легко рассчитать и контролировать в процессе роста их выходные пучки. При этом параметры азотного активатора, как правило, поддерживаются постоянными, поскольку интенсивность и состав пучка активированного азота сложным образом зависят от внутренних параметров разряда — прежде всего, от функции распределения электронов по энергиям и их концентрации, которые в свою очередь определяются давлением азота в разрядной камере активатора и поглощаемой ВЧ-мощностью.

В одной из немногих работ, где исследовались спектральные характеристики свечения разряда ВЧ-активатора азота, было показано, что при увеличении расхода азота происходит нелинейный рост интенсивности потока  $F_N$ , в котором возрастает относительное содержание возбужденных молекул [4]. Однако, в результате скорость роста GaN нелинейно зависит от расхода азота, что неудобно с точки зрения технологического применения активатора азота. Поэтому в настоящей работе исследовались возможности линейного регулирования потока активированного азота при росте GaN и InN методом МПЭ ПА.

Кроме того, до сих пор неясным остается вопрос об относительной роли различных частиц активного азота в процессе МПЭ ПА

соединений  $A^3N$ . Хотя большинство исследователей рассматривает атомарный азот в качестве основной ростовой частицы [5,6], имеется ряд работ, где делается предположение о преимуществах использования для роста возбужденных молекул азота [7,8]. Поэтому в настоящей работе рассматривается и эта проблема.

**2. Экспериментальная часть.** Для роста слоев GaN использовалась установка МПЭ Compact 21T (Riber) с плазменным источником HD-25 (Oxford Appl. Res.), на который была установлена специально изготовленная выходная диафрагма из пиролитического нитрида бора ( $p$ -BN). Значение вакуумной проводимости данной диафрагмы, рассчитанное с использованием стандартных методик [9], составляло  $0.26 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ , что больше вакуумной проводимости штатной диафрагмы источника HD-25, значение которой составляет  $0.16 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ . Расход азота в активаторе варьировался до максимального значения  $5 \text{ sccm}$ , соответствующего давлению в ростовой камере  $3 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ , а ВЧ-мощность от 100 до 200 W. Интенсивность свечения плазмы в разрядной камере активатора контролировалась с помощью стандартного фотодиода. Слои GaN толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$  были выращены со скоростью  $0.4 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  при постоянной температуре  $T_S = 695^\circ\text{C}$  на подложке  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которая была предварительно отожжена при  $T_S = 750^\circ\text{C}$  в течение 60 min, а затем нитридизована при  $T_S = 700^\circ\text{C}$  в течение 8 min и значениях  $Q = 115 \text{ W}$  и  $q_N = 5 \text{ sccm}$ . Эпитаксиальные слои InN с толщиной до  $1.8 \mu\text{m}$  выращивались с такой же скоростью на некоторых из слоев GaN при тех же параметрах активатора, но при существенно меньших значениях  $T_S = 450\text{--}550^\circ\text{C}$ . Для роста GaN использовались также специальные подложки („темплейты“) —  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  с толстыми слоями ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ) GaN, выращенными методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (ГФЭМОС). В этом случае подготовка подложек заключалась в их 30-минутном отжиге при  $T_S = 650^\circ\text{C}$ , а во время роста  $T_S$  составляла  $690^\circ\text{C}$ .

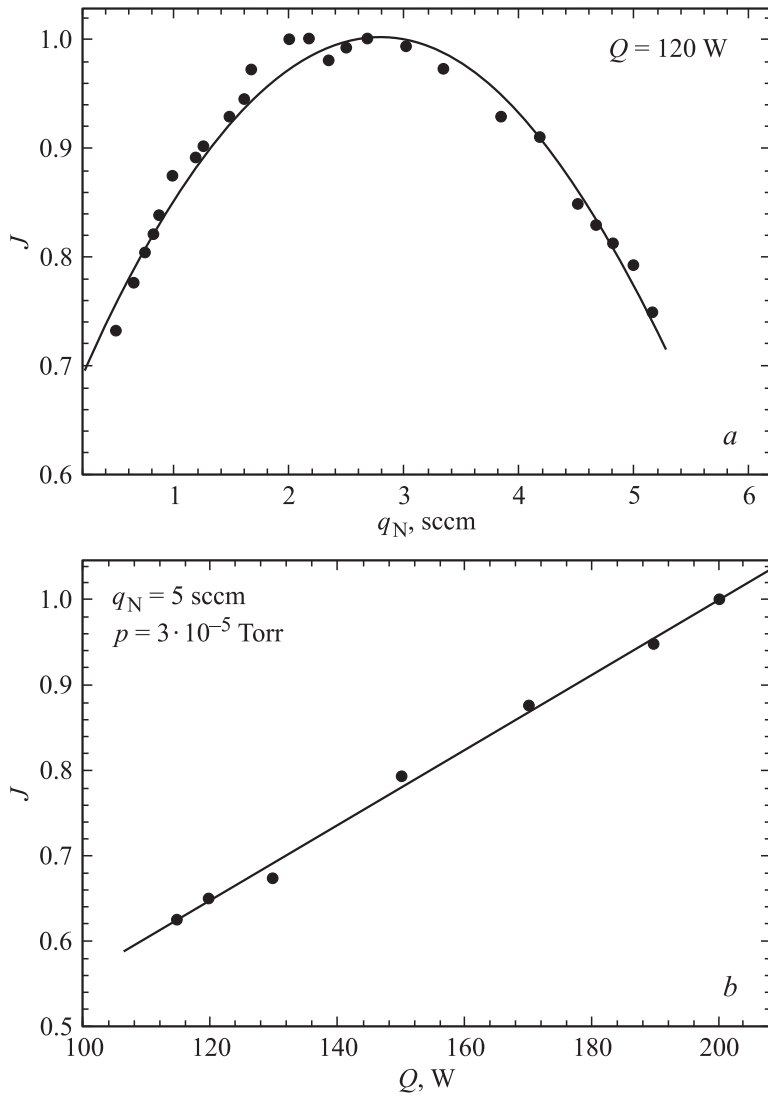
Для эффективного нагрева подложек на их обратную шлифованную поверхность напылялся слой титана толщиной  $0.2 \mu\text{m}$ . Температура подложки измерялась с помощью ИК-пирометра M680 Mikron (излучательная способность — 0.8). Морфология поверхности контролировалась методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) с энергией 30 keV. Скорость роста слоев GaN контролировалась in situ методом оптической интерферометрии с использованием полупроводникового лазера с длиной волны излучения  $\lambda = 660 \text{ nm}$  и выходной

оптической мощностью 20 mW, излучение которого падало почти по нормали на подложку.

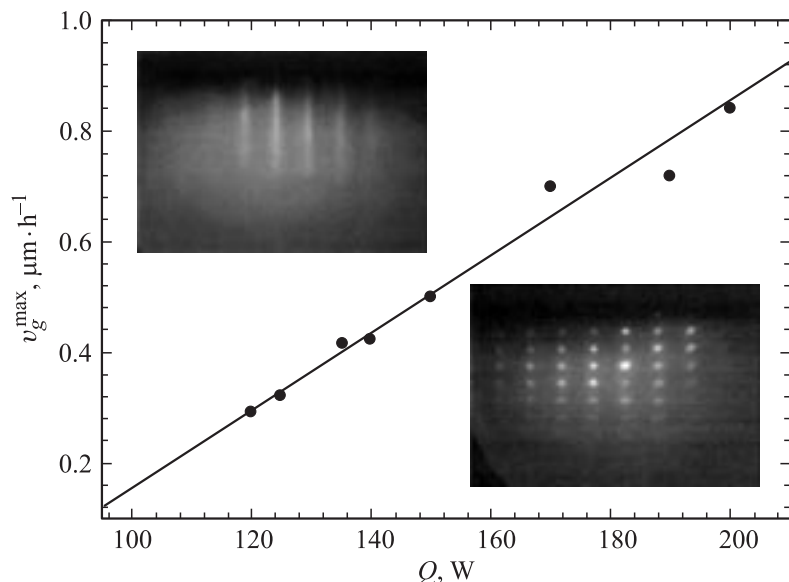
Выращенные слои GaN и InN характеризовались электронной микроскопией (растровой и просвечивающей), рентгенодифракционным (РД) анализом, измерением спектров фотолюминесценции (ФЛ) и холловской концентрацией носителей заряда.

**3. Результаты и обсуждение.** Измерения интенсивности свечения плазмы в источнике ( $J$ ), возбуждаемом в стандартном режиме „интенсивного“ свечения, показали, что данная характеристика плазмы имеет сложную зависимость от расхода азота, имеющую максимум при  $q_N = 3$  ссст, как показано на рис. 1, *a*. С другой стороны, интенсивность свечения практически линейно возрастает с увеличением ВЧ-мощности в пределах от 110 до 200 W, о чем свидетельствует рис. 1, *b*. При меньших значениях мощности ( $< 100$  W) наблюдалось нестабильное поведение разряда, сопровождавшееся переходом в режим возбуждения плазмы с низкой интенсивностью свечения („low brightness“ mode).

Для определения возможности линейного регулирования  $F_N$  за счет изменения ВЧ-мощности была проведена серия технологических экспериментов по росту GaN при различных значениях мощности и потоках Ga( $F_{Ga}$ ). В этой серии для каждого значения  $Q$  определялись стехиометрические условия роста, соответствующие единичному отношению потоков  $F_{Ga}/F_N$ . С использованием метода оптической интерферометрии было обнаружено, что при фиксированных значениях  $Q$  и температуры подложки ( $T_S = 690^\circ\text{C}$ ) возрастание  $F_{Ga}$  первоначально сопровождается увеличением скорости роста GaN, а затем происходит насыщение этой зависимости. При этом наблюдается переход от трехмерной (точечной) к двумерной (линейчатой) картине ДУБЭ, как показано на вставках рис. 2. Данный переход соответствует изменению условий роста от азот-обогащенных к Ga-обогащенным и соответствует единичному отношению  $F_{Ga}/F_N$ , при котором скорость роста GaN имеет максимально возможное для данного  $F_N$  значение ( $v_g^{\max}$ ). Таким образом, была определена линейная зависимость  $v_g^{\max}$  от вводимой в разряд ВЧ-мощности при постоянных значениях  $T_S$  и  $q_N$ , которая приведена на рис. 2. Из этой зависимости следует, что при  $T_S = 700^\circ\text{C}$  и  $q_N = 5$  ссст изменение ВЧ-мощности в диапазоне от 110 до 200 W приводит к линейному изменению потока активированного азота в пределах, обеспечивающих изменение  $v_g^{\max}$  от 0.2 до  $0.8 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  соответственно.



**Рис. 1.** Зависимости нормированной интенсивности свечения плазмы в разрядной камере активатора HD-25 ( $J$ ) от вводимой ВЧ-мощности при постоянном расходе азота  $q_N = 5$  sccm ( $a$ ) и расхода азота при постоянной ВЧ-мощности  $Q = 120$  W ( $b$ ).



**Рис. 2.** Максимально достижимые скорости роста GaN при различных значениях мощности, вводимой в разряд активатора HD-25, и постоянном расходе азота 5 sccm. На вставках рисунка приводятся характерные картины ДОБЭ при Ga-обогащенных —  $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} > 1$  (верхняя вставка) и азот-обогащенных —  $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}} < 1$  (нижняя вставка) условиях роста.

Полученные результаты также свидетельствуют о том, что использование новых параметров выходной диафрагмы источника HD-25 и повышенных расходов азота (5 sccm) позволяет существенно снизить значения вводимой в разряд ВЧ-мощности по сравнению с данными большинства работ, где для достижения необходимой скорости роста GaN  $\sim 0.5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  используются более высокие значения  $Q = 300\text{--}600 \text{ W}$  при относительно низких расходах азота (0.1–2 sccm) [3]. Использование низких значений мощности разряда позволяет существенно снизить время переключения от одного значения потока активного азота к другому при необходимости модуляции интенсивности азотного пучка при росте соединений  $\text{A}^3\text{N}$  (в стандартной конфигурации источника HD-25 скорость изменения мощности не должна превышать  $100 \text{ W} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

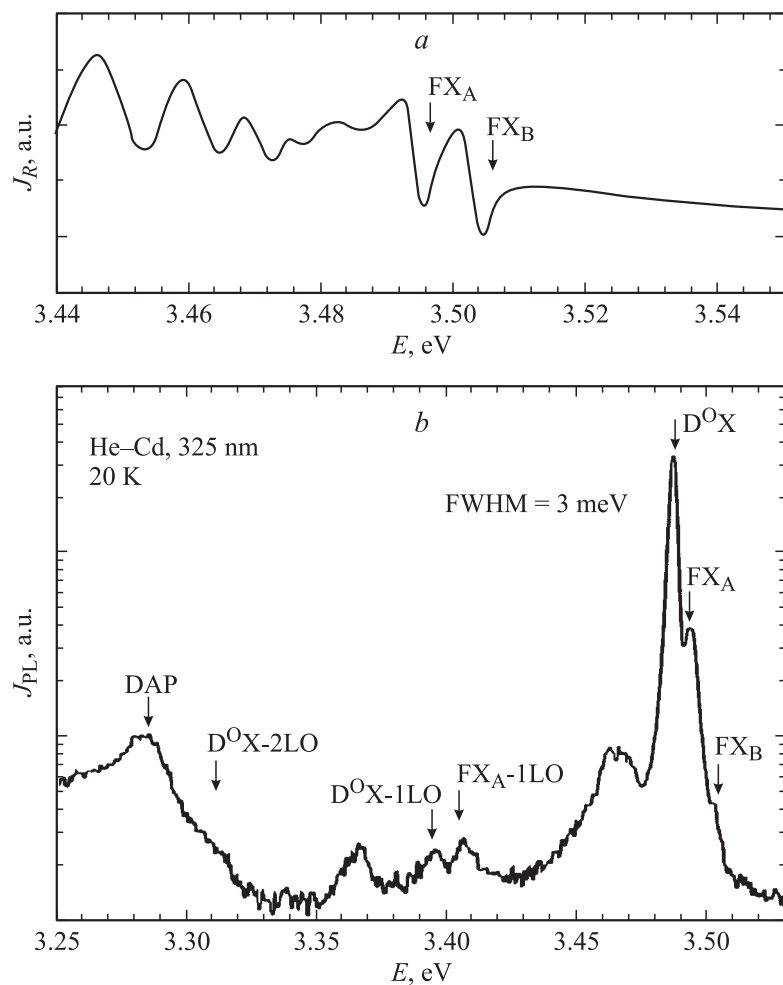
Кроме того, низкие значения  $Q$  должны приводить к снижению концентрации ионов в разряде, уменьшению их энергии и, следовательно, к уменьшению загрязнения выходного пучка энергичными ионами азота и примесными атомами (прежде всего — бора) вследствие распыления ионами стенок разрядной камеры, что является серьезной проблемой в МПЭ ПА [10].

Необходимо отметить, что для относительно низкой температуры подложки ( $T_S = 690^\circ\text{C}$ ), использовавшейся в этих экспериментах, эффект снижения скорости роста из-за усиления десорбции Ga и разложения GaN практически отсутствовал. Это следует из наблюдавшегося постоянства скорости роста GaN вплоть до температуры  $750^\circ\text{C}$  при фиксированных параметрах роста ( $Q = 145\text{ W}$ ,  $q_N = 5\text{ sccm}$ , обеспечивающих  $v_g^{\text{max}} = 0.45\ \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Слои GaN, полученные с использованием активатора HD-25 с модифицированной выходной диафрагмой в слегка Ga-обогащенных условиях роста и при  $T_S = 690^\circ\text{C}$ , характеризовались относительно гладкой поверхностью и высоким структурным качеством. В случае использования для роста GaN(ГФЭМОС)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> темплейтов, полуширины РД кривых слоя GaN толщиной 800 nm составили 223 и 65 угловых секунд для  $\theta$ - и  $\theta/2\theta$ -мод сканирования соответственно. На рис. 3, b приведен низкотемпературный спектр ФЛ этого слоя GaN, на котором, кроме донорно-связанного экситонного пика с полушириной 3 meV, имеются пики, связанные с рекомбинацией свободных A и B экситонов, подтверждаемых спектрами отражения (рис. 3, a).

Слои InN продемонстрировали ФЛ в ИК-диапазоне (0.6–0.75 eV) при концентрации электронов на уровне  $2 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ . Хотя природа этой ФЛ еще не ясна [11], несомненно, что факт ее наличия свидетельствует о хорошем структурном качестве полупроводниковой матрицы. Следует отметить, что использование тех же параметров потока активного азота, что и для роста GaN, приводит к тем же значениям максимальной скорости роста InN. Это подтверждает независимость процессов активации и встраивания активных частиц азота от температуры подложки и химического состава поверхности, что является важным и уникальным свойством МПЭ ПА.

В заключение отметим, что поскольку в настоящей работе использовались относительно высокие значения  $q_N$ , способствующие обогащению выходного пучка активатора возбужденными молекулами азота, то полученные данные позволяют сделать предварительный



**Рис. 3.** Низкотемпературные (20 К) спектры отражения (а) и фотолюминесценции (б) слоя GaN толщиной  $\sim 800 \text{ nm}$ , выращенного с использованием оптимизированных режимов возбуждения активатора азота HD-25 на „темплейте“ GaN(ГФЭМОС)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



вывод о положительном эффекте использования этих частиц в качестве основных для роста  $A^3N$ .

**4. Заключение.** Таким образом, показано, что использование модифицированной конструкции выходной диафрагмы активатора азота HD-25 с повышенной проводимостью и существенно повышенных расходов азота (5 sccm) приводит к существенному снижению диапазона рабочих ВЧ-мощностей активатора до 110–200 W, позволяющих достигать практически необходимых скоростей роста соединений  $A^3N$  от 0.2 до  $0.8 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ . Новые режимы возбуждения активатора азота позволяют линейно регулировать внутри этого диапазона интенсивность выходного пучка активированного азота, что необходимо для контролируемого изменения стехиометрических условий роста в МПЭ ПА. Выращенные с использованием новых режимов роста эпитаксиальные слои GaN и InN демонстрируют высокое структурное и оптическое качество. Сделан предварительный вывод о преимуществах использования возбужденных молекул азота для роста  $A^3N$  методом МПЭ ПА.

Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Гос. контракт № 02.434.11.1011), РФФИ и Программы президиума РАН П-28, ОФН.

## Список литературы

- [1] Skierbiszewski C., Wasilewski Z.R., Siekacz M., Feduniewicz A., Perlin P., Wisniewski P., Borysiuk J., Grzegory I., Leszczynski M., Suski T., Porowski S. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. N 1. P. 011114-1–011114-3.
- [2] Storm D.F., Katzer D.S., Mittereder J.A., Binary S.C., Shanabrook B.V., Zhou L., Smith D.F., Xu X., McVey D., Vaudo R.P., Brandes J.R. // J. Vac. Sci. Technol. 2005. V. 23. N 3. P. 1190–1193.
- [3] Heying B., Averbek R., Chen L.F., Haus E., Riechert H., Speck J.S. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 4. P. 1855–1860.
- [4] Iliopoulos E., Adikimenakis A., Dimakis E., Tsagaraki K., Konstantinidis G., Georgakilas A. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 278. P. 426–430.
- [5] Hughes W.C., Rowland W.H., Jr., Johnson M.F.L., Fujita S., Cook J.W., Jr., Schetzina J.F. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. V. 13. N 4. P. 1571–1577.
- [6] Blant A.V., Hughes O.H., Cheng T.S., Novikov S.V., Foxon C.T. // Plasma Sources Sci. Technol. 2000. V. 9. P. 12–17.

- [7] *Ptak A.J., Millicchia M.R., Myers T.H., Ziemer K.S., Stinespring C.D.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. N 25. P. 3836–3838.
- [8] *Jordan D.C., Burns C.T., Doak R.B.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. N 2. P. 883–892.
- [9] *Вакуумная техника: Справочник / Под ред. Фролова Е.С. и Минайчева В.Е.* М.: Машиностроение, 1992. 480 с.
- [10] *Poblenz C., Mates T., Craven M., DenBaars S.P., Speck J.S.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. N 15. P. 2767–2769.
- [11] *Shubina T.V., Ivanov S.V., Jmerik V.N., Toporov A.A., Vasson A., Leymarie J., Kop'ev P.S.* // *Phys. stat. sol. (a)*. 2006. V. 203. N 1. P. 13–24.