

06;012

Рост пленок InN методом металлоорганической газофазной эпитаксии при активации азота в плазме, создаваемой гиротронным излучением

© Ю.Н. Бузынин, М.Е. Викторов, А.В. Водопьянов, С.В. Голубев,
М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.Ю. Лукьянов, Д.А. Мансфельд,
Е.В. Скороходов, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород
Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород
E-mail: buzynin@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2012 г.

Впервые методом металлоорганической газофазной эпитаксии с плазменной активацией азота в электронно-циклотронном резонансном разряде, создаваемом излучением технологического гиротрона, при низких (350°C) температурах роста получены пленки InN гексагональной модификации на подложках иттрием стабилизированного циркония, yttria stabilized zirconia (YSZ) ориентаций (111) и (100) и Al_2O_3 (0001) со скоростью роста $1\ \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. Пленки, выращенные без буферного слоя, имеют структуру текстурированного поликристалла. С использованием двойного буферного слоя InN/GaN на подложках Al_2O_3 (0001) получены монокристаллические пленки InN. Приводятся данные по морфологии, структуре и фотолюминесцентным свойствам выращенных пленок.

Гетероэпитаксиальные пленки InN привлекают огромный интерес исследователей из-за возможности создания на их основе эффективных оптоэлектронных приборов, а также электронных приборов СВЧ-диапазона [1–4]. Низкая температура разложения InN ($\sim 630^{\circ}\text{C}$) [1] требует разработки и использования низкотемпературных методов роста, где несомненное преимущество имеют методы с плазменной активацией азота, такие как молекулярно-пучковая (ПА-МПЭ), plasma-assisted molecular beam epitaxy (PA-MBE) и металлоорганическая газофазная эпитаксия (ПА-МОГФЭ), plasma-assisted metalorganic vapor phase epitaxy (PA-MOVPE). В этих методах скорость поступления

активного азота в зону роста определяется, в первую очередь, параметрами плазмы и не зависит от температуры подложки. Использование в качестве источника СВЧ-излучения технологического гиротрона, имеющего высокую частоту и мощность, представляет дополнительные возможности по регулировке параметров пучка активированного азота. Это позволяет рассчитывать на значительное увеличение скорости роста пленок InN, которая в настоящее время невелика и составляет для МОГФЭ $0.1-0.3 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ [5].

Из-за отсутствия промышленной технологии получения подложек InN рост пленок InN проводят на инородных подложках, из которых наибольшее применение имеют подложки сапфира. Однако кристаллические решетки Al_2O_3 , как и обычно применяемого буферного слоя GaN, имеют большое рассогласование с InN (25 и 11% соответственно). Это является одной из причин низкого кристаллического совершенства пленок InN, что ухудшает их оптические и электрофизические параметры и затрудняет приборное применение. Поиск согласованных с пленкой подложек, а также разработка буферных слоев являются необходимым этапом на пути улучшения качества пленок InN. Недавно для эпитаксии A_3N была применена подложка YSZ [6,7]. Кристаллы YSZ имеют кубическую решетку с параметром $a = 0.514 \text{ nm}$. Рассогласование параметров решеток YSZ с InN составляет всего 2.5%. Применение подложек YSZ дает надежду на получение более совершенных пленок InN. Так, в 2007 году пленки InN кубической модификации, превосходящие по кристаллическому совершенству пленки InN, полученные на подложках сапфира, были выращены Nakamura [6] на подложках YSZ (100) со ступенчатой структурой поверхности методом ПА-МПЭ при температурах подложки 400–490°C.

В данной работе исследуется низкотемпературный рост гетероэпитаксиальных пленок InN методом ПА-МОГФЭ. Активация азота впервые проводится в электронно-циклотронном резонансном (ЭЦР), electron-cyclotron resonance (ECR) разряде, создаваемом с помощью гиротрона — генератора когерентного электромагнитного излучения. Используется серийный технологический гиротрон мощностью до 5 kW и частотой 24 GHz. Применение более высокой частоты по сравнению с 2.45 GHz для традиционных источников излучения — магнетронов, позволяет существенно поднять плотность плазмы в разряде, что обеспечит увеличение скорости плазмохимических реакций. Кроме того, высокая мощность излучения гиротронов обеспечивает большую

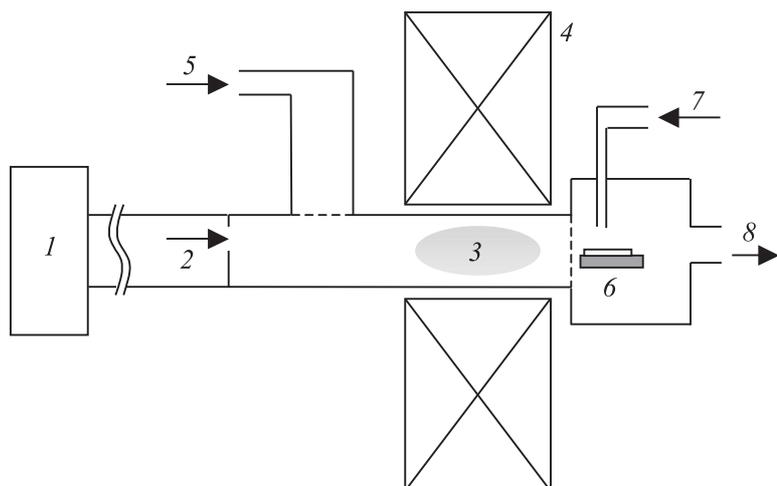


Рис. 1. Схема установки для роста пленок InN: 1 — СВЧ-излучение, 2 — гиротрон; 3 — плазма азота; 4 — магнитная катушка; 5 — линия подачи азота; 6 — подложкодержатель; 7 — линия подачи триметилиндия; 8 — линия откачки.

удельную поглощаемую мощность в плазме на уровне до $100 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$. В случае ЭЦР-разряда в газах можно надеяться на получение плазмы с уникальными параметрами: электронной плотностью на уровне до 10^{12} cm^{-3} и температурой электронов от 1 до 10 eV в диапазоне давлений газов от 10^{-1} до 10 Torr [8].

Схема установки, созданной для роста пленок A_3N , приведена на рис. 1. Микроволновое излучение 1 технологического гиротрона 2 через окно из нитрида бора поступает в плазменную камеру 3, где с помощью магнитной катушки 4 обеспечиваются условия для ЭЦР-разряда. Молекулярный азот 5, активированный в зоне плазменного разряда, поступает в камеру роста, где на прямоканальном нагревателе располагается подложка 6. Сюда же через барботер (bubbler) подается азот с парами триметилиндия 7, термический распад которых в потоке активированного азота обеспечивает образование пленок InN. Откачка 8 осуществляется с помощью турбомолекулярного насоса.

В проведенной серии экспериментов изучалось влияние материала подложки и буферных слоев на морфологию, структуру и фотолюминесцентные свойства пленок InN при их низкотемпературном росте методом ПА-МОГФЭ. В качестве подложек использовались полированные пластины YSY ориентаций (100), (111) и Al₂O₃ (0001). Подложки Al₂O₃ применялись без буферного слоя, а также с двойным буферным слоем InN/GaN, выращенным методом МОГФЭ при пониженном давлении. В этих темплейтах монокристаллические слои GaN и InN при толщинах 1 и 0.3 μm имели значения полуширины рентгеновской кривой качания, соответственно 0.13° и 0.6°. Для обеспечения теплового контакта с нагревателем на обратную сторону подложек наносилась паста In–Ga. Температура нагревателя измерялась с помощью термопары. Скорость роста оценивалась из высоты ступеньки на границе пленка–подложка, определенной с помощью интерференционного микроскопа Talysurf. Рост пленок InN проводился при температуре нагревателя 350°C, потоке азота через плазменный реактор 91 sccm, потоке азота через барботер 23 sccm, при температуре 22°C, давлении в ростовой камере 0.28 Torr, мощности СВЧ-излучения 550 W. Для исследования пленок InN применялись методы оптической и электронной микроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), secondary ion mass spectrometry (SIMS), рентгеновской дифрактометрии (РД), X-ray diffraction (XRD) и фотолюминесценции (ФЛ), photoluminescence (PL).

Исследования на сканирующем электронном микроскопе Supra 50VP показали, что пленки InN на подложках YSZ (111) имеют зеренную структуру с поперечным размером зерен 50–150 nm (рис. 2, а). Эпитаксиальные пленки InN, полученные на темплейте, обладают однородной поверхностью с волнистым рельефом без признаков зеренной структуры, такой же, как и слой InN темплейта. Значения среднеквадратичной поверхностной шероховатости для пленок InN толщиной 0.8 μm на подложках YSZ (100) и (111) для площади 50 × 50 μm² составляют соответственно 2.5 и 1.6 nm. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок InN на темплейте InN/GaN/Al₂O₃ несколько выше (6 nm), чем для полученных на подложках YSZ. Это, вероятно, связано с тем, что выше и шероховатость (5 nm) примененного темплейта. Капли In на поверхности пленок InN не обнаружены.

Элементный состав пленок InN на подложках YSZ и темплейтах InN/GaN/Al₂O₃, полученных методом ПА-МОГФЭ, исследовали методом ВИМС на установке TOF SIMS-5. Зондирующий пучок — ионы

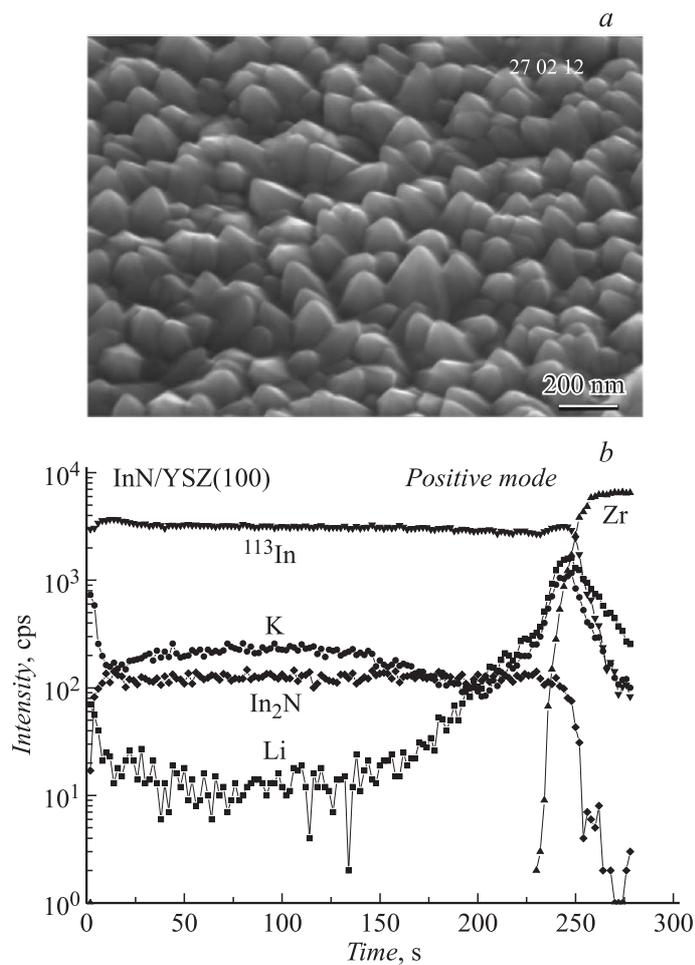


Рис. 2. Морфология поверхности (a) и результаты послойного ВИМС-анализа пленок InN на подложке YSZ (b).

Bi^+ с энергией 25 keV. Из-за низкой чувствительности ВИМС по азоту его распределение изучалось по распределению кластерных вторичных ионов In_2N , имеющих большую интенсивность линий в масс-спектре.

ВИМС-анализ показал, что пленки InN характеризуются однородным распределением базовых элементов по толщине. Концентрация примесных элементов в пленках InN, выращенных методом ПА-МОГФЭ, ниже 1 at.%. Результаты послойного ВИМС-анализа для пленок InN, полученных на подложках YSZ(100), приведены на рис. 2, *b*.

Структура пленок InN исследовалась методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре Bruker D8 Discover с фокусирующим зеркалом Гёбеля и монохроматором двухкратного отражения Ge(220) на CuK_α -излучении. Снимались РД спектры $\omega-2\theta$, ω и φ -сканирования. При анализе пленок InN на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, YSZ(100) и (111) по спектрам $\omega-2\theta$ были зарегистрированы пики гексагональной фазы InN. Относительная интенсивность пика (0002) намного превышала интенсивность этой линии для поликристалла в базе данных PDF2, что позволило идентифицировать пленку как текстурированный поликристалл с преимущественной ориентацией (0001) параллельно поверхности подложки. Дискретные пики асимметричных отражений на φ -скане отсутствуют, что говорит о том, что пленки не имеют преимущественной азимутальной ориентации и представляют собой осевую текстуру, а не эпитаксиальный монокристалл. Это говорит об отсутствии ориентирующего действия подложки, и если для подложек ориентации(100) это связано с тем, что подложка имеет ось симметрии 4-го порядка, а пленка — ось 6-го порядка, то для подложек (111) отсутствие ориентации в плоскости подложки, вероятно, связано с низкой температурой роста пленки. Минимальная по серии пленок InN на подложках YSZ(100) и (111) полуширина пика (0002) в ω -скане составляет соответственно 0.8 и 0.6°. Эпитаксиальные пленки InN были получены на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ лишь при использовании двойного буферного слоя InN/GaN, выращенного методом МОГФЭ. На рис. 3, *a* приведен РД спектр φ сканирования пленки InN на двойном буферном слое. На РД φ -скане наклонной плоскости InN (01-1 4) имеются острые пики, которые идут через 60°, что свидетельствует о монокристаллической структуре пленки. Минимальное значение полуширины пика (0002) в ω -скане для эпитаксиальных пленок InN составляет 0.3°.

Спектры ФЛ пленок InN, полученных на темплайте InN/GaN/ Al_2O_3 , приведены на рис. 3, *b*. Для сравнения здесь же приведены спектры ФЛ для пленок InN на подложке YSZ(100), а также для пленок InN, представляющих верхний слой двойного буфера. Из приведенных

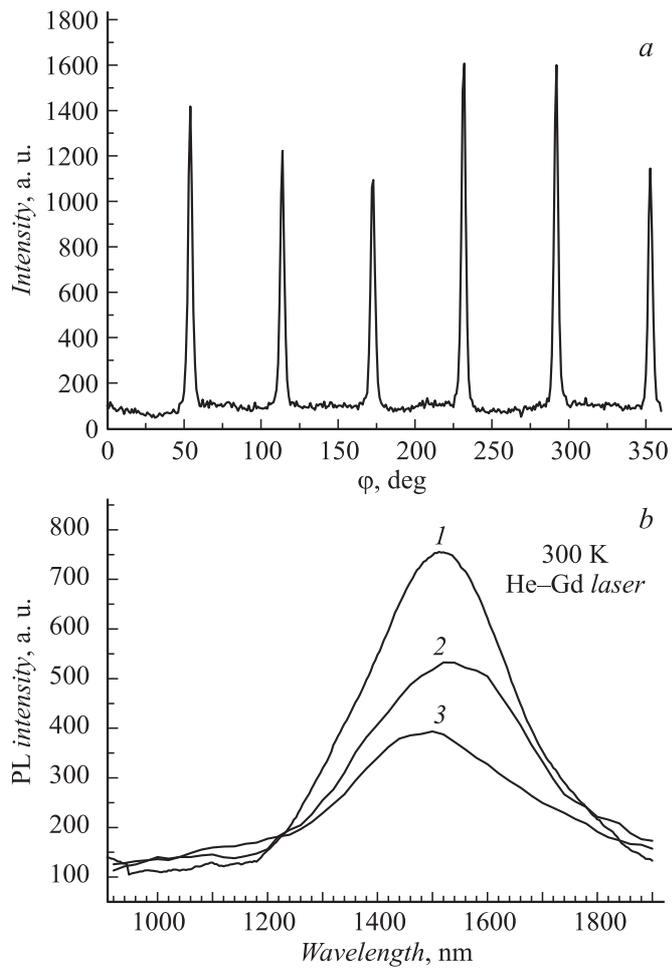


Рис. 3. РД ϕ -скан (а) и спектры фотолуминесценции (б) пленок InN на подложках Al_2O_3 (0001) с двойным буферным слоем InN/GaN.

данных видно, что пленки InN, полученные на подложке YSZ, а также на темплайте, обладают при комнатной температуре интенсивной фотолуминесценцией в ИК-области ($\lambda = 1490\text{--}1540$ nm). Положение

максимума пика ФЛ для пленки InN темплейта (рис. 3, *b*, кривая 1) совпадает с положением пика для пленки InN, полученной на подложке YSZ(100) (рис. 3 *b*, кривая 2). Замечено некоторое снижение интенсивности ФЛ, а также сдвиг пика в коротковолновую область для пленок InN, полученных на темплейте (рис. 3, *b*, кривая 3). Природа ФЛ пока не изучена, однако ее высокая интенсивность свидетельствует о хороших оптических свойствах полученных пленок.

Таким образом, впервые методом ПА-МОГФЭ при активации азота в ЭЦР-плазме, создаваемой излучением технологического гиротрона, на подложках YSZ ориентаций (111) и (100) и Al₂O₃ (0001) получены пленки InN гексагональной модификации со скоростью роста 1 μm · h⁻¹. Поверхность пленок однородная, зеркально-гладкая, свободная от капель In. Пленки InN на подложках YSZ и Al₂O₃ представляют собой осевую текстуру с преимущественной ориентацией (0001) параллельно поверхности подложки и минимальным углом рассеяния 0.6°. Монокристаллические пленки InN со значением полуширины кривой качания 0.3° получены на темплейтах InN/GaN/Al₂O₃. Пленки InN, выращенные на подложках YSZ и темплейтах, обладают интенсивной фотолюминесценцией в ИК-области.

Работа выполнена по программе президиума РАН № 24 „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“, Программе фундаментальных исследований ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“ и при поддержке Минобрнауки РФ по ГК 16.552.11.7007.

Список литературы

- [1] *Junqiao Wu*. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 011101.
- [2] *Yu-Syuan Lin, Shun-Hau Koa, Chih-Yuan Chan, Shawn S.H. Hsu, Hong-Mao Lee, Shangjr Gwo* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 142111.
- [3] *Guo-Guang Wu, Wan-Cheng Li, Chun-Sheng Shen, Fu-Bin Gao, Hong-Wei Liang, Hui Wang, Li-Jun Song, Guo-Tong Du* // Appl. Phys. Lett. 2012. P. 103504.
- [4] *Dimakis E., Nikiforov A.Yu., Thomidis C., Zhou L., Smith D.J., Abell J., Kao C.-K., Moustakas T.Д.* // Phys. stat. sol. (a). 2008. 205. N 5. P. 1070–1073. / DOI 10.1002/pssa.200778742.
- [5] *Briot O., Ruffenach S., Moret M., Gil B., Giesen Ch., Heuken M., Rushworth S., Leese T., Succi M.* // J. Crystal Growth. 311. 2009. P. 2761–2766.

- [6] *Nakamura T., Tokumoto Y., Katayam R.* // J. Crystal Growth 2007. V. 508. P. 301–302.
- [7] *Бузынин А.Н., Осико В.В., Бузынин Ю.Н.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2010. Т. 74. № 7. С. 1075.
- [8] *Vodopyanov A.V., Golubev S.V., Mansfeld D.A., Sennikov P.G., Drozdov Yu.N.* // Review of Scientific Instruments. 2011. V. 82. P. 063503.